

RAUDAN JA NIOBIN SÄTEILYVAURIOIDEN
TUTKIMINEN POSITRONEILLA

DIPLOMITYÖ

Teknillinen korkeakoulu
Teknillisen fysiikan osasto

Pekka Saariaho

Työ saatu 1981-03-31

Jätetty tarkastettavaksi 1982-1-25

Tehty prof. Pekka Hautojärven johdolla
ja TkT Asko Vehasen ohjauksella

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
TEKNILLISEN FYSIIKAN OSASTO
KIRJASTO
OTAKAARI 3 A
02150 ESPOO 15

Diplomityöni on tehty Teknillisen fysiikan osaston ydintekniikan laboratoriossa ja Yleisen osaston fysiikan laboratoriossa. Työn johtajana toimi prof. Pekka Hautjärvi ja ohjaajana TkT Asko Vehanen, joille haluan osoittaa lämpimät kiitokset asiantuntevasta ja innostavasta ohjauksesta. Lisäksi haluan erityisesti kiittää TkL Jouko Yli-Kauppilaa monista neuvoista ja ideoista sekä työni lukemisesta. TkT Juhani Johanssonia kiitän antoisista keskusteluista. Eija Järvinen ansaitsee suuret kiitokset työn puhtaaksi kirjoittamisesta. Lopuksi kiitän koko ydintekniikan ja fysiikan laboratorion henkilökuntaa miellyttävän työympäristön luomisesta.

Rakkaimmat kiitokset haluan osoittaa Tarjalle, Petrille ja Terolle heidän kärsivällisestä myötäelämisestään työni kirjoitusvaiheen aikana.

Espoossa, tammikuun 24. päivänä 1982

Pekka Saariaho

SISÄLLYSLUETTELO

Sivu

1. JOHDANTO	1
2. SÄTEILYVAURIOT METALLEISSA	3
2.1 Hilavirheet	3
2.2 Säteilyvauriot	5
2.3 Hilavirheiden toipuminen	7
3. POSITRONIMENETELMÄ	11
3.1 Annihilaatioprosessi ja positroni- mittaukset	11
3.2 Hilavirheisiin loukkuuntuneen positronin annihilaatio	15
3.2.1 Positronien loukkuuntuminen yhdentyyppi- siin defekteihin	17
3.2.2 Positronien loukkuuntuminen kahdentyyppi- siin defekteihin	18
3.2.3 Doppler-parametrit	21
3.3 Kokeellisten tulosten tulkinta	23
4. MITTAUSLAITTEISTOT JA MITTAUSTULOSTEN ANALYSOINTI	26
4.1 Elinaikalaitteisto	26
4.2 Doppler-laitteisto	29
4.3 Mittaustulosten analysointi	31
4.3.1 Elinaikaspektrien analysointi	31
4.3.2 Doppler-mittausten analysointi	34
5. ELINAIKAMITTAUSTEN POSITRONILÄHTEET	34
5.1 Yleistä	34
5.2 Näytteen sisään sijoitettavat lähteet	39
5.2.1 Lähdekalvot	39
5.2.2 Na-22-lähde suoraan näytteen sisään	43
5.2.3 Sisäinen positronilähde	44

5.2.4	Na-22-ioni-istutus	45
5.3	Nikkelikalvolähteen lähdekomponentit	46
5.4	Titaanikalvolähteen lähdekomponentit	51
6. NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA ISOKRONISET LÄMPÖKÄSITTELYT		57
6.1	Näytteiden valmistus	57
6.2	Näytteiden säteilytykset	58
6.3	Isokroniset lämpökäsittelyt	59
7. RAUTANÄYTTEIDEN MITTAUSTULOKSET		60
7.1	Positronien elinajat ja Doppler-tulokset	61
7.2	Kokeellisten tulosten tulkinta	64
7.3	Hilavirhekonsentraatiot	75
7.4	Vertailuja aikaisempiin mittaustuloksiin	84
7.5	Yhteenveto rautamittauksista	86
8. NIOBIN SÄTEILYVAURIOIDEN TOIPUMINEN		88
8.1	Aikaisempia mittaustuloksia	88
8.2	Positronimittausten tulokset ja tulkinta	93
8.2.1	Neutronisäteilytetty epäpuhdas niobi	96
8.2.2	Neutronisäteilytetty puhdas niobi	101
8.2.3	Elektronisäteilytetty puhdas niobi	103
8.2.4	Neutronisäteilytetty puhdas ja vedytetty niobi	110
8.3	Yhteenveto niobimittauksista	116
9. YHTEENVETO		117

KIRJALLISUUSVIITTEET

LIITTEET

1. JOHDANTO

Metallin kiderakenne sisältää aina suuren määrän erilaisia hilavirheitä. Kidevirheet sekä niiden vuorovaikutukset epäpuhtauksien kanssa määräävät pääosiltaan metallin teknologisesti merkittävät fysikaaliset ominaisuudet. Viime vuosina on erityisesti tutkittu hiukkassäteilyn ydinreaktorimateriaaleihin synnyttämiä hilavirheitä. Vakanssien on havaittu kertyvän suuriksi aukoiksi, jotka aiheuttavat aineen paisumisen ja haurastumisen. Tulevaisuuden hyötö- sekä fuusioreaktoreissa neutronivuot ja neutronien energiat ovat huomattavasti suuremmat kuin nykyisissä laitoksissa, mikä vaatii entistä kestävämpiä materiaaleja. Tällaisten konstruktio metallien löytämiseksi tarvitaan perusteellista tietoa pistevirheiden ominaisuuksista.

Pistemäisiä kidevirheitä on erittäin vaikea tutkia verrattuna esim. suuriin, yli 10 Å:n kokoisiin kertymiin, jotka voidaan havaita mm. elektronimikroskoopeilla. Pistevirheitä onkin jouduttu tutkimaan epäsuorilla menetelmillä kuten sisäisen kitkan ja jäännösresistiivisyyden mittauksilla. Niillä ei kuitenkaan voida erottaa eri virhetyppejä toisistaan. Huolimatta intensiivisistä tutkimuksista hilavirheiden käyttäytymiseen ja keskinäisiin vuorovaikutuksiin vaikuttavat tekijät tunnetaan vielä huonosti.

TKK:ssa on prof. Hautojärven johdolla tutkittu useita vuosia hilavirheitä positroniannihilaatiomenetelmällä. Saadut tulokset ovat erityisesti lisänneet tietoa metallien pistevirheiden käyttäytymisestä. Mm. raudan vakanssien on voitu osoittaa liikkuvan jo 200 K:n lämpötilassa. Positronien käyttö perustuu siihen, että ne pyrkivät loukkuuntumaan nimenomaan aukkotyyppisiin hilavirheisiin. Loukkuuntuneen positronin annihilaatio-ominaisuuksista on mahdollista määrittää sekä virheiden koko että määrä näytteessä. Tässä työssä positronimenetelmää käytetään hiukkassäteilyn rautaan ja niobiin synnyttämien pistevirheiden tutkimiseen isokronisessa lämpökäsittelyssä. Erityisesti kiinnitetään huomiota epäpuhtausatomien ja hilavirheiden vuorovaikutukseen. Suoritettujen

mittausten perusteella voidaan päätellä, että hiilellä raudassa ja kaasumaisilla epäpuhtauksilla niobissa on erittäin suuri vaikutus vakanssien ja niiden kertymien toipumiseen.

Luvussa 2 on aluksi suppeasti käsitelty metallin sisältämät yleisimmät hilavirheet. Sen jälkeen esitetään teoria neutroni- ja elektronisäteilytyksen aiheuttamien kidevaurioiden synnystä ja lopuksi käsitellään hilavirheiden toipumista ns. vakanssimallin mukaisesti. Seuraavassa luvussa tarkastellaan positronimenetelmää ja sen soveltamista säteilyvaurioiden tutkimiseen. Luvussa 4 on esitetty mittauslaitteistot sekä mittaustulosten analysointi. Erilaisia positronilähteitä on vertailtu keskenään luvussa 5. Samalla on myös tarkasteltu lähdevähennysten kokeellista määrittämistä.

Näytteiden valmistuksesta, säteilytyksistä sekä isokronisista lämpökäsittelyistä on kerrottu luvussa 6. Loppuosa työstä koostuu kokeellisista tuloksista ja niiden vertailusta aikaisempiin tuloksiin. Luvussa 7 on tulkittu elektronisäteilytetyn, hiiltä sisältävän raudan positronimittauksia. Neutroni- ja elektronisäteilytettyjen, puhtaiden sekä kaasuepäpuhtauksia sisältävien niobien tulokset on esitetty luvussa 8. Yhteen-veto on viimeisessä luvussa.

2. SÄTEILYVAURIOT METALLEISSA

2.1 Hilavirheet

Metallit kuuluvat normaaliolosuhteissa johonkin kolmesta tiivispakkauksellisesta kiderakenteesta: pintakeskeinen kuutio (fcc, face-centered cubic), tilakeskeinen kuutio (bcc, body-centered cubic) tai tiivispakkauksellinen heksagoninen (hcp, hexagonal close-packed). Tässä työssä tutkittavat rauta ja niobi kuuluvat bcc-metalleihin. Hilavirheistä sekä niiden synnystä ja toipumisesta esitettävät asiat perustuvat pääosiltaan referensseihin /1-5/.

Aineen rakeisuus voidaan nähdä jo noin satakertaisesta suurennoksesta. Yksittäisessä rakeessa kiteiden akselit ovat yhdensuuntaiset, mutta vierekkäisten rakeiden väliset akselien suunnat ovat erilaiset. Raekoot vaihtelevat aineen koostumuksesta sekä lämpökäsittelystä riippuen mikrometreistä useisiin millimetreihin. Aineen hilarakenne rakeen sisälläkään ei ole täydellinen, vaan se sisältää monenlaisia virheitä. Hilavirheet jaetaan yleisesti pistemäisiin, viivamaisiin, tasomaisiin sekä kolmidimensioisiin virheisiin.

Pistemäisiä hilavirheitä ovat vakanssit, välisija-atomit sekä epäpuhtausatomit. Vakanssilla tarkoitetaan tyhjää hila paikkaa, mikä syntyy, kun yksi hilan atomi irtoaa normaalilta paikaltaan. Välisija-atomiksi kutsutaan atomia, joka sijaitsee jossakin muualla kuin hilapaikassa. Välisija-atomit sijoittuvat hilaan siten, että niiden aiheuttama puristusjännitys on pienimmillään. Tällaisia paikkoja ovat mm. hilojen oktaedrikolot ja tetraedrikolot. Frenkelin pariksi kutsutaan vakanssin ja välisija-atomin muodostamaa paria.

Pistevirheitä syntyy runsaasti säteilytettäessä ainetta elektroneilla, neutroneilla tai raskaammilla hiukkasilla. Lisäksi niitä esiintyy termodynaamisessa tasapainossa sitä enemmän, mitä korkeammalle kiteen lämpötilaa kasvatetaan. Pelkästään vakanssien konsentraatioksi lämpötilan funktiona

saadaan

$$C_V = e^{\frac{S_V^F}{k_B}} e^{-\frac{E_V^F}{k_B T}}, \quad (1)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, T lämpötila sekä E_V^F ja S_V^F ovat vakanssin muodostumisenergia ja -entropia. Viimeksi mainitut riippuvat tarkasteltavasta aineesta. Metalleissa vakanssikonsentraatio on huoneenlämpötilassa noin 10^{-17} ja lähellä sulamispistettä 10^{-4} . Välisija-atomeja esiintyy termisessä tasapainossa huomattavasti vähemmän kuin vakansseja, koska välisija-atomien muodostumisenergia on noin viisi kertaa suurempi kuin vakanssien ($E_V^F \sim 1$ eV).

Kiteen sisältämät epäpuhtaudet sijaitsevat joko hilapaidalla tai välisijapaikalla, jolloin vastaavasti käytetään nimityksiä korvausepäpuhtaus ja välisijaepäpuhtaus. Kaasumaiset vieraat atomit (H, N, O) sekä esimerkiksi hiili raudassa kiinnittyvät mielellään vakansseihin tai vakanssikertymiin. Ilmiö havaitaan tässäkin työssä niobissa, missä vety toimii vakanssien stabiloijana.

Dislokaatiot muodostavat viivamaisen hilavirheketjun. Dislokaatio saattaa kulkea kiteen läpi mielivaltaista reittiä muodostaen renkaita ja hyvin stabiileja verkkorakenteita. Yksinkertaisimpia dislokaatorakenteita ovat särmä- ja ruuvi-dislokaatiot. Dislokaatiotiheys on eräs kiteen "täydellisyyden" mitta. Germanium- ja piikiteissä tiheys saattaa olla alle 10^2 cm^{-2} , kun se metallikiteissä on vähintään 10^6 cm^{-2} . Voimakkaasti muokatussa metallissa dislokaatiotiheys voi olla 10^{12} cm^{-2} .

Kolmidimensioisia hilavirheitä syntyy, kun pistevirheet liikkuvat ja kerääntyvät yhteen. Epäpuhtaudet muodostavat erkaumia ja vakanssit vakanssikertymiä eli voideja (aukkoja). Eräänä tämän työn tarkoituksena on tutkia epäpuhtausatomien vaikutusta vakanssien liikkeeseen ja kertymien muodostumiseen sekä näin syntyneiden defektien stabiilisuutta.

2.2 Säteilyvauriot

Tarkastellaan seuraavaksi ainoastaan neutroni- ja elektronisäteilytyksen synnyttämiä hilavirheitä. Energeettinen neutroni tai elektroni voi törmätessään hila-atomiin irrottaa sen paikaltaan, jos hila-atomin törmäyksessä saama energia ylittää ns. kynnysenergian arvon. Metalleilla tämä kynnysenergia on keskimäärin $E_D = 25$ eV. Sen suuruus riippuu tietysti hilasuunnasta, mihin hila-atomin saama rekyyli kohdistuu.

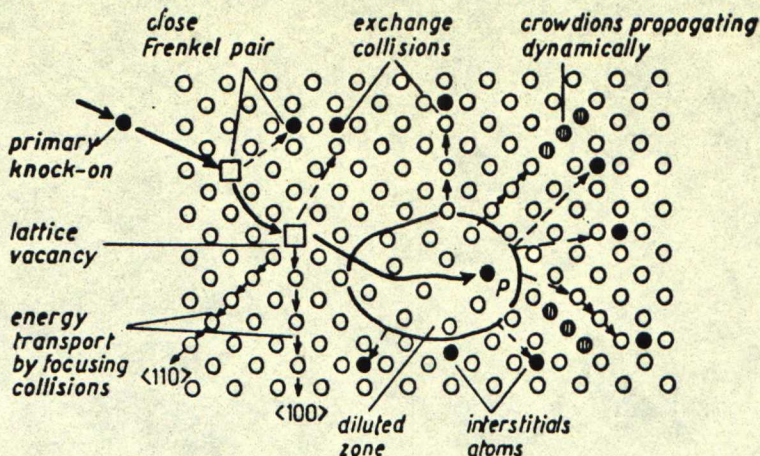
Olkoon M_1 hila-atomin massa ja E_1 sen kineettinen energia törmäyksen jälkeen (PKA, primary knock on-atom). Neutronin ja elektronin massat ja liike-energiat ovat vastaavasti m_n ja m_e sekä E_n ja E_e . Tällöin PKA:n törmäyksessä saama maksimienergia voidaan laskea kaavoista (2a) ja (2b).

$$E_{lmax} = \frac{4M_1m_n}{(M_1+m_n)^2} \cdot E_n \quad (2a)$$

$$E_{lmax} = \frac{2E_e(E_e+2m_e c^2)}{M_1 c^2} \quad (2b)$$

Keskimääräinen hila-atomin saama liike-energia on puolet E_{lmax} :sta. Tällöin kaavan (2a) mukaan 1 MeV:n neutroni antaa raudan ja niobin hila-atomille vastaavasti keskimääräisen energian 35 keV ja 21 keV. Elektroni, jonka energia on 3 MeV, antaa kyseisiksi arvoiksi 0,23 keV ja 0,14 keV (kaava (2b)).

Neutronisäteilytyksen synnyttämät energeettiset PKA:t törmäyvät muihin hila-atomeihin, jotka puolestaan saattavat irrota. Syntyneillä sekundääriatomeilla voi taas olla riittävästi energiaa irrottaa toisia atomeja. Tällä tavalla syntyy ns. törmäyskaskadi. Koska törmäysvaikutusala kasvaa energian pienentyessä, törmäystiheys on suurin kaskadin loppupäässä. Sinne syntyy laaja, runsaasti vakansseja sisältävä alue, jota välisija-atomit ympäröivät. Kuva 1 esittää kaaviollisesti tällaista törmäyskaskadia.



Kuva 1. Energeettisen neutronin aiheuttama törmäyskaskadi /1/.

Vakansseja sisältävä ns. tyhjennysalue (diluted zone) on halkaisijaltaan noin 40-50 atomiyksikköä ja sisältää ~ 10000 atomia, joista noin joka tuhannes on irronnut paikaltaan.

Monet seikat vähentävät suuresti em. hilavirheiden määrää. Ensinnäkin neutroni irrottaa ainoastaan pari hila-atomia ennenkuin se katoaa näytteen ulkopuolelle, koska energisen neutronin vapaamatka metalleissa on useita senttimetrejä. Toiseksi, irronneet hila-atomit menettävät energiaansa ionisoitumiseen ja törmäyksiin elektronien kanssa. Useimmat törmäykset saavat kohdeatomien ainoastaan värähtelemään paikallaan eli törmäys on muuttunut lämmöksi. Kuvassa 1 esitetty fokusoituminen tarkoittaa törmäystä, missä kokonainen atomirivi ottaa törmäysenergian vastaan ja muuntaa sen lämmöksi, eikä hilavirheitä synny. Crowdioniksi kutsutaan fokusoitunutta törmäystä, jonka seurauksena syntyy vakanssi törmäyksen alkupäähän ja välisija-atomi loppupäähän. Kanavoitumisella tarkoitetaan PKA:n tai muun rekyyliatomin liikkumista pitkin atomirivien välistä kanavaa, missä ne menettävät energiansa värähtelyihin ja ionisaatioon. Törmäyskaskadin loppupäässä törmäystiheys on niin suuri, että paikallinen lämpötila voi värähtelyjen kautta kohota hetkellisesti tuhansia asteita. Tällöin osa säteilytyksen synnyttämistä virheistä tuhoutuu spontaanin rekombinaation vuoksi.

Elektronisäteilytyksen synnyttämien PKA:in kineettinen energia on vain satoja elektronivoltteja. Ne pystyvät irrottamaan ainoastaan pari sekundääriatomia, joiden energia puolestaan tuskin riittää irrottamaan uusia atomeja. Elektronisäteilytys ei siten synnytä samanlaista törmäyskaskadia kuin neutronisäteilytys, vaan lopputuloksena on pelkästään vakansseja ja välisija-atomeja. Tämä ilmiö nähdään mm. alhaisessa lämpötilassa säteilytettyjen näytteiden toipumisessa isokronisen lämpökäsittelyn yhteydessä. Neutronisäteilytettyjen näytteiden vakanssit alkavat liikkua jomuita kymmeniä asteita aikaisemmin kuin elektronisäteilytettyjen näytteiden vakanssit. Syynä on ilmeisesti tyhjennysalueiden suuri vakanssitiheys, mikä helpottaa ja nopeuttaa vakanssikertymien muodostumista. Elektronisäteilytyksessä vakanssit ovat tasaisesti jakautuneet näytteeseen, jolloin ne joutuvat kulkemaan keskimäärin pitemmän matkan muodostaakseen kertymiä.

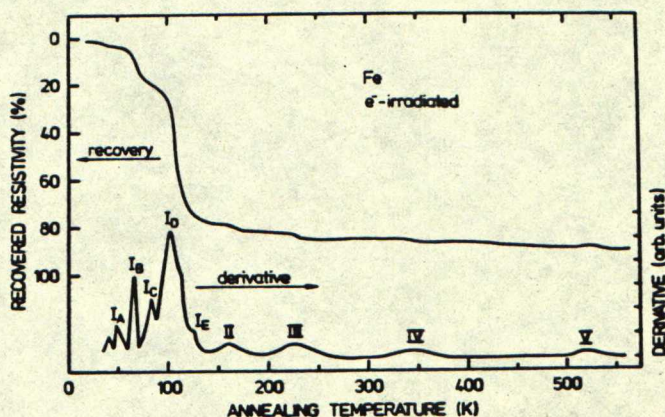
2.3 Hilavirheiden toipuminen

Jotta voitaisiin määrittää erilaisten pistevirheiden liikkumista ja uudelleenjärjestäytymistä vastaavat migraatioenergiat ja -entropiat sekä muut kineettiset ilmiöt, säteilytetään näytteet alhaisessa lämpötilassa, missä pistevirheet ovat stabiilileja. Tämän jälkeen hilavirheiden toipumista seurataan isokronisen lämpökäsittelyn aikana. Isokronisessa käsittelyssä näytteille annetaan tietyin lämpötilaväleihin aina samanpituinen lämpöpulssi, minkä jälkeen mittaukset suoritetaan vakio­lämpötilassa. Tällöin havaitaan hilavirheiden liik­kuvan ja lopulta katoavan, kun toivuttamista on jatkettu korkeampiin lämpötiloihin. Kun tietty toipumavaihe on löydetty isokronisella lämpökäsittelyllä, voidaan migraatioenergiat ja -entropiat määrittää tarkemmin isotermisellä lämpökäsittelyllä. Siinä näytteelle annetaan toipumavaiheen lämpötilassa useita samanpituisia lämpöpulsseja

Säteilyvaurioiden tutkimiseen voidaan käyttää useita eri-

laisia menetelmiä. Seuraavassa luvussa käsitellään tarkemmin positroniannihilaatiota. Muita menetelmiä ovat mm. jäännösresisttiivisyyden, sisäisen kitkan ja magneettisen jälkieffektin mittaukset sekä elektronimikroskopia. Positronimenetelmän eduksi voidaan sanoa, että se on efektiivisin pienille aukkotyyppisille defekteille (vakanssit, vakanssikertymät ja dislokaatiot), joita ei vielä läpäisyelektronimikroskoopilla pystytä havaitsemaan.

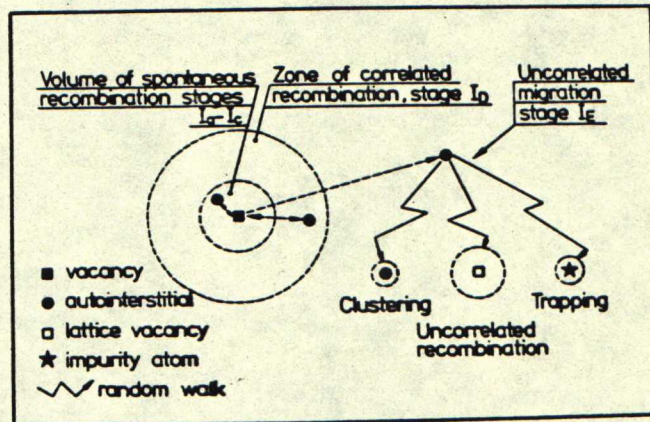
Kun isokronisissa mittauksissa saadut tulokset piirretään lämpötilan funktiona, havaitaan käyrässä useita selviä hypäksenomaisia toipumavaihteita. Ilmiö nähdään esim. kuvan 2 elektronisäteilytetyn raudan resistiivisyydsmittauksen toipumakäyrässä. Alemman derivaattakäyrän huippujen kohdalle on merkitty kyseisten toipumavaiheitten yleisimmät merkintätavat. Eri aineilla nämä vaiheet tapahtuvat eri lämpötiloissa. Jotkut vaiheista saattavat myös puuttua kokonaan tai olla jakautuneita useampiin osavaiheisiin.



Kuva 2. Tyypillinen resistiivisyydsmittauksella saatu toipumakäyrä.

Toipumavaiheet on merkitty kuvaan roomalaisin numeroin I-V ja osavaiheet alaviittein A-E. Kuten toipumakäyrästä nähdään tapahtuvat suurimmat muutokset I-vaiheen aikana eli esim. raudassa jo alle 150 K:n lämpötilassa. Kuvassa 3 on

esitetty kaavamaisesti, mistä tämän vaiheen eri osavaiheet (piikit derivaattakäyrässä) ovat peräisin. Vaiheet I_A - I_C muodostuvat hyvin läheisten vakanssi-välisijaparien rekombinoitumisesta, erot vaiheiden I_A , I_B ja I_C välillä riippuvat siitä, kuinka suuren energian välisija-atomi tarvitsee "hypätäks" vakanssiin. Vaiheet I_D ja I_E johtuvat välisija-atomien liikkeestä kolmessa dimensiossa. I_D -vaiheen aikana ne liikkuvat vielä korreloidusti, kun taas I_E -vaiheessa ne saattavat liikkua pitkänkin matkan ja joko löytävät vakanssin tai kertyvät yhteen toisten välisija-atomien kanssa. Välisija-atomit voivat myös kiinnittyä näytteen sisältämiin epäpuhtausatomeihin I_E -vaiheen aikana.



Kuva 3. Kaavio I-toipumavaiheesta.

Vaiheen II kuluessa arvellaan välisijakertymien kasvavan, samalla kun epäpuhtauksiin kiinnittyneet välisija-atomit irtoavat. Tästä vaiheesta ja siihen liittyvistä tapahtumista ei ole kuitenkaan tarkempaa tietoa. Mitatuissa positroniparametreissa ei yleensä havaitaminkäänlaisia muutoksia II-vaiheen lämpötila-alueella, mikä viittaa juuri välisija- tai epäpuhtausyyppisten defektien uudelleenjärjestäytymiseen.

Seuraava vaihe sijoittuu lämpötila-alueelle $0,15 - 0,25 T_m$, missä T_m on metallin sulamispiste (K). III-vaiheen on nykyi-

sin todistettu johtuvan vakanssien migraatiosta. Sen aikana osa vakansseista poistuu näytteestä osan muodostaessa suuria kertymiä. Tätä tukee mm. se, että III-vaiheen suuruus riippuu voimakkaasti näytteen saamasta säteilyannoksesta eli vakanssien konsentraatiosta ennen vaiheen alkua. Lisäksi on havaittu, että tietyt epäpuhtausatomit (kaasut, hiili) pienentävät vakanssien yhteenkertymistä tai siirtävät sen korkeampiin lämpötiloihin. Ilmiö johtuu joko paikallaan pysyvien epäpuhtausatomien tarttumisesta liikkuviin vakansseihin tai vakansseja ennen liikkuvien kaasuatomien, lähinnä vedyn, stabiloimista vakansseista.

Vaiheen IV tapahtumat riippuvat suuresti aineesta ja sen sisältämisestä epäpuhtauksista sekä myös säteilytysannoksesta. Joissakin mittauksissa on havaittu vakanssikertymien jatkuvasti kasvavan tämän vaiheen aikana. Lisäksi IV-vaiheessa liikkuvat eräät epäpuhtausatomit (esim. hiili raudassa). Vaiheen yläpäässä alkavat myös vakanssi-epäpuhtausparit hajota, jolloin hilaan vapautuu vakansseja, mikä kasvattaa vakanssikertymien kokoa. On huomattavaa, että useilla metalleilla ei havaita erillistä IV-vaihetta, vaan ne toipuvat tasaisesti kohti virheetöntä hilarakennetta pian III-vaiheen jälkeen.

Erilaisten virhekertymien ja mahdollisten dislokaatiopakenteiden lopullinen toipuminen tapahtuu V-vaiheessa. Jos tietyn tyyppisten kertymien (vakanssi-, välisija- tai epäpuhtauskertymien) hajoaminen voidaan selvästi erottaa, käytetään suurempia indeksiä kuvaamaan niitä. Yleensä toipuminen lämpötilan $0,3 T_m$ yläpuolella on jatkuvaa ja tasaista, eikä osavaiheita havaita. Epäpuhtauksien on huomattu vaikuttavan voimakkaasti tämänkin toipumavaiheen nopeuteen ja lämpötilaan.

Edellä esitettyä pistevirheiden toipumamallia kutsutaan vakanssimalliksi. Nimi johtuu siitä, että siinä oletetaan juuri vakanssien aiheuttavan liikkumisellaan III-vaiheen. Toisena mallina on sen rinnalla esitetty ns. kaksoisvälisija-

mallia. Sen mukaan crowdionit ensin liikkuvat yhdessä dimensiossa vaiheiden I_D ja I_E aikana, minkä jälkeen ne muuntuvat ns. "dumbell"-välisijoiksi, jotka sitten liikkuvat kolmi-dimensioisesti III-vaiheen aikana. Vakanssien migraatio tapahtuu kaksoisvälisijamallin mukaan vasta IV- tai V-vaiheen lämpötiloissa. Välisijamallilla pystytään selittämään III-vaiheelle mittauksista saatu aktivaatioenergia oikein. Toisaalta kaksoisvälisijamalli ei pysty selittämään, miksi myös sammutettujen näytteiden toipumapiirroksissa nähdään voimakas III-vaihe. Viime vuosien positronimittaukset ovatkin nostaneet vakanssimallin etusijalle, koska positroneilla on onnistuttu selvästi osoittamaan vakanssikertymien muodostuminen III-vaiheen aikana.

3. POSITRONIMENETELMÄ

3.1. Annihilaatioprosessi ja positronimittaukset

Positronit emittoidaan näytteeseen tarkoitukseen valitusta positronilähteestä. Emittoituvan positronin energia on jakautunut välille $0-E_{\max}$ siten, että keskimääräinen energia on $1/3 E_{\max}$. Maksimienergian arvo on tyypillisesti ~ 1 MeV. Teoreettisten tarkastelujen ja kokeellisten tulosten mukaan elektronin ja positronin annihilaatiotodennäköisyys on hyvin pieni, jos niiden suhteellinen nopeus on suuri. Positronit annihiloituvat siten vasta termalisoitumisensa jälkeen joko valenssi- tai kuorielektronien kanssa /6/.

Positronit hidastuvat hyvin nopeasti termisille energioille, metalleissa noin 1 ps:n aikana. Termalisoitumisprosessi koostuu seuraavista tapahtumista /7/: ionisaatiot (10 keV), elektroniset viritykset (1 keV), plasmoniviritykset (~ 1 keV),

elektroniaukkoparien muodostuminen (10 eV) ja fononiviritykset (≈ 1 eV). Kunkin osatekijän jälkeen suluissa olevat luvut kuvaavat sitä energiatasoa, mille positronit putoavat kussakin vaiheessa. Metalleissa positroni saavuttaa termisen tasapainon 10 K:n lämpötilaan asti.

Energeettisten positronien tunkeutumissyvyyttä näytteen seen voidaan arvioida kokeellisella kaavalla (3) /7/.

$$\frac{1}{R} = (17 \pm 1) \frac{d[g/cm^3]}{E_{max}^{1,43} [MeV]} \left[\frac{1}{cm} \right] \quad (3)$$

Näytteen tiheyttä on merkitty d :llä ja R on tunkeumasyvyyys. Metalleilla R :n arvo on suuruusluokkaa 100 μm , mikä takaa, että positronit saavuttavat näytteen bulkin eivätkä annihiloitu pintatilassa.

Kun tunnetaan elektronikaasun tiheys n , voidaan annihiloitumisnopeus laskea teoreettisesti kaavasta (4) /8/

$$\lambda(n) = \pi r_0^2 c n \epsilon(n), \quad (4)$$

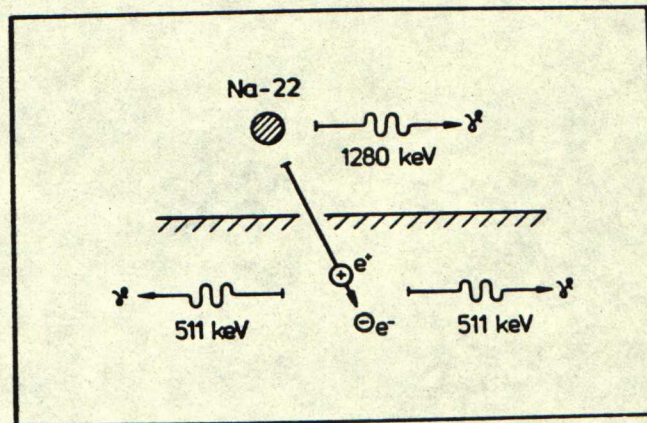
missä r_0 on elektronin klassinen säde, c valon nopeus ja $\epsilon(n)$ korostustekijä (enhancement factor), jolla otetaan huomioon Coulombin vuorovaikutuksesta johtuva elektronitiheyden kasvu positronin ympärillä. Monihiukkaslaskujen avulla on kaavalle (4) löydetty käytännöllinen approksimaatio, jolla annihilaationopeus saadaan lasketuksi parin prosentin tarkkuudella verrattuna kokeellisiin tuloksiin (kaava (5)) /9/.

$$\lambda(n) = 2 + 134 n [1/ns] \quad (5)$$

Positronien elinaikajakautuman avulla saadaan siten tietoa aineen elektronitiheydestä.

Positronien elinaikamittaus perustuu kuvan 4 mukaiseen koejärjestelyyn. Noin 10 μCi :n Na-22-isotooppilähteestä emittoituvat positronit tunkeutuvat näyttemateriaaliin, termali-

soituvat ja lopulta annihiloituvat siellä. Metalleissa positronit kokevat lähes yksinomaan 2γ -annihilaation. Positronin syntymän hetki havaitaan 1,28 MeV:n ydingamman avulla, joka on peräisin Na-22-isotoopin hajoamistuotteen, Ne-22:n, virittyneen tilan laukeamisesta n. 3,3 ps positronin emittoitumisen jälkeen. Positronin kuolinhetki määritetään jomman kumman 0,511 MeV:n annihilaatiogamman avulla. Keräämällä satojatushansia positronien syntymä- ja kuolinhetkien välisiä aikaeroja saadaan elinaikajakautuma, josta positronien elin-aika tai elinajat kyseisessä näytteessä voidaan selvittää.



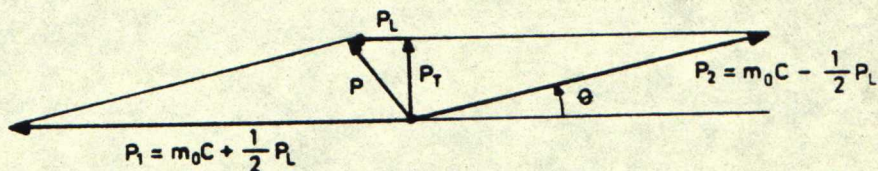
Kuva 4. Positroniannihilaatiomenetelmä

Annihiloituvan elektroni-positroni-parin kineettinen energia on muutamia elektronivolteja. Massapistekoordinaatistossa annihilaatiogammat lähtevät tarkalleen vastakkaisiin suuntiin, mutta laboratoriokoordinaatistossa tarkasteltuna parin impulssi ei ole nolla, mikä nähdään kulmapoikkeamana θ gammojen radoissa kuvan 5 mukaan. Kun tiedetään, että käytännössä $\theta \lesssim 1^\circ$, kulmapoikkeamalle saadaan lauseke (6).

$$\theta \approx |\vec{p}_T|/m_0 c$$

(6)

Kaavassa m_0 on elektronin lepomassa ja \vec{p}_T kvanttien emissio-suuntaa vastaan kohtisuora impulssimomentti. Kulmakorrelaatiomittauksessa mitataan annihilaatiogammojen lukumäärä θ :n funktiona, jolloin saadaan impulssijakautuma \vec{p}_T -suunnassa. Koska termalisoituneen positronin impulssi on lähes nolla verrattuna elektronien impulssiin, kuvaa mitattu kulmakorrelaatiokäyrä näytteen elektronien impulssijakautumaa.



Kuva 5. Impulssivektori diagrammi 2γ -annihilaatiosta /6/.

Elektroni-positroni-parin impulssi aiheuttaa myös Doppler-siirtymän annihilaatiogammojen energiaan laboratorio-koordinaatistossa. Siirtymän arvoksi saadaan /6/

$$\Delta E = c |\vec{p}_L| / 2, \quad (7)$$

missä \vec{p}_L on impulssimomentti annihilaatiokvanttien emissio-suuntaan nähden. Mitatun annihilaatioviivan muodosta voidaan näin saada tietoa elektronien impulssijakautumasta \vec{p}_L -suunnassa. Koska gammojen emittoitumissuunta on satunnainen, saadaan käytännössä sekä kulmakorrelaatio- että Doppler-mittauksilla sama informaatio elektronien impulssijakautumasta.

3.2 Hilavirheisiin loukkuuntuneen positronin annihilaatio

Jos hilasta poistetaan atomeja eli sinne synnytetään vakansseja, dislokaatioita tai vakanssikertymiä, positronit näkevät nämä alueina, missä ne voivat vähentää positiivisten ionien itseensä kohdistamaa repulsiota. Lisäksi ne voittavat loukkuuntumalla defekteihin sen nollapiste-energian (metalleissa noin 5 eV), joka niillä olisi hila-atomien vaikutuspiirissä välisija-alueella. Mikäli positronien loukkuuntumisenergia defekteihin on riittävän suuri, ne eivät pääse karkaamaan, vaan annihiloituvat loukkuuntuneina.

Loukkuuntuneiden positronien elinaika kasvaa virheestä riippuen muutamista kymmenistä prosenteista aina 3-4 kertaiseksi asti. Kun vapaana annihiloituvien positronien elinaika on suuruusluokkaa 100 ps, voi elinaika suurissa vakanssikertymissä kasvaa aina 500 ps:iin saakka. Tätä voidaan käyttää hyväksi paitsi defektien koon määrittämiseksi myös hilavirhekonsentraatioiden laskemiseen.

Positronimittausten tuloksia analysoitaessa käytetään hyväksi ns. loukkuuntumismallia. Jos oletetaan, että näytteessä on m kappaletta erilaisia virheitä, niin loukkuuntumismallin mukaan osa positroneista loukkuuntuu kuhunkin niistä tietyllä nopeudella (κ_m). Lisäksi positronien elinaika jokaisessa loukussa on erisuuruinen (τ_m). Osa positroneista voi luonnollisesti annihiloitua myös näytteen bulkissa (τ_f). Mallissa on lisäksi mahdollista ottaa huomioon positronien karkaaminen joistakin virheistä (δ_m). Loukkuuntumismallia kuvaaviksi differentiaaliyhtälöiksi eli vapaiden ja loukkuuntuneiden positronien lukumääräksi voidaan johtaa seuraavat kaavat (8).

$$\begin{cases} \frac{dn_f}{dt} = - (\lambda_f + \sum_{j=1}^m \kappa_j) n_f + \sum_{j=1}^m \delta_j n_j \\ \frac{dn_j}{dt} = - (\lambda_j + \delta_j) n_j + \kappa_j n_f \end{cases} \quad (8)$$

λ_f vapaan positronin annihiloitumisnopeus [1/s]

λ_j loukussa j olevan positronin annihiloitumisnopeus [1/s]

$\left. \begin{matrix} \tau_f \\ \tau_j \end{matrix} \right\}$ vastaavat positronien elinajat $\tau = 1/\lambda$ [s]

I_i elinaikaa τ_i vastaava osuus mitatusta elinaikajakautumasta

$\left. \begin{matrix} n_f \\ n_j \end{matrix} \right\}$ vapaiden ja loukkuun j joutuneiden positronien suhteelliset osuudet

κ_j loukkuuntumisnopeus loukkuun j [1/s]

δ_j karkaamisnopeus loukusta j [1/s]

$j = 1 \dots m$, missä m on erilaisten defektien lukumäärä
 $i = 1 \dots m + 1$, mitatun elinaikajakautuman elinaikojen lukumäärä

Kun positronit eivät loukkuunnu sataprosenttisesti m kappaletta erilaisia hilavirheitä sisältävässä näytteessä, saadaan mitattuun elinaikajakautumaan $m + 1$ elinaikaa τ_i , joiden suhteelliset intensiteetit ovat I_i ja

$$n(t) = n_f + \sum_{j=1}^m n_j = \sum_{i=1}^{m+1} I_i e^{-t/\tau_i} \quad \text{sekä} \quad \sum_{i=1}^{m+1} I_i = 1 \quad (9)$$

Positronien keskimääräinen elinaika $\bar{\tau}$ on elinaikajakautuman tilastollinen keskiarvo, eli

$$\bar{\tau} = \sum_{i=1}^{m+1} I_i \tau_i \quad (10)$$

Seuraavaksi tarkastellaan lähemmin kahta tyypillistä tapausta ja esitetään, kuinka analysoituista tuloksista voidaan laskea defektikonsentraatiot. Kaavoja johdettaessa on oletettu, etteivät positronit karkaa loukkuunnuttuaan,

eli yhtälöihin (8) on tehty sijoitus $\delta_j = 0$.

3.2.1 Positronien loukkuuntuminen yhdeytyypisiin defekteihin

Positronien loukkuuntumistodennäköisyys on suoraan verrannollinen kyseisen defektin konsentraatioon näytteessä. Oletetaan aluksi, että näytteessä on ainoastaan vakanssityypisiä virheitä, joiden pitoisuutta merkitään C_V :llä. Kun tiedetään positronien ominaisloukkuuntumisnopeus v_V vakansseihin, saadaan loukkuuntumisnopeudeksi

$$\kappa_V = v_V C_V. \quad (11)$$

Olkoon $\tau_V = 1/\lambda_V$ positronien elinaika vakanssissa. Kun differentiaaliyhtälöt (8) ratkaistaan alkuehtojen $n_f(0) = 1$ ja $n_V(0) = 0$ avulla, saadaan tulokseksi

$$n(t) = \left(1 - \frac{\kappa_V}{\lambda_f - \lambda_V + \kappa_V}\right) e^{-(\lambda_f + \kappa_V)t} + \frac{\kappa_V}{\lambda_f - \lambda_V + \kappa_V} e^{-\lambda_V t} \quad (12)$$

$$n(t) = \sum_{i=1}^{m+1} I_i e^{-t/\tau_i} = I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}, \text{ kun } m = 1. \quad (13)$$

Vertaamalla kaavoja (12) ja (13) keskenään voidaan kirjoittaa seuraavat yhtälöt:

$$I_2 = 1 - I_1 = \frac{\kappa_V}{\lambda_f - \lambda_V + \kappa_V} \quad (14)$$

$$\tau_1 = \frac{\tau_f}{1 + \kappa_V \tau_f} \quad (15)$$

$$\tau_2 = \tau_V \quad (16)$$

Kaavan (14) avulla saadaan edelleen positronien loukkuuntumisnopeudeksi vakansseihin

$$\kappa_v = \frac{I_2}{I_1} (\lambda_f - \lambda_v) \quad (17)$$

Kun elinaikaspektriä analysoidaan (ks. tarkemmin luku 4.3), antaa analyysi tuloksiksi kaavan (10) parametrit eli kahden elinaikakomponentin tapauksessa arvot $\bar{\tau}$, I_1 , I_2 , τ_1 ja τ_2 . Näistä intensiteeteillä I_1 ja I_2 on suurimmat keskihajonnat, kun taas keskimääräinen elinaika $\bar{\tau}$ saadaan pienimmällä hajonnalla. Siten on edullista yrittää päästä eroon kaavan (17) sisältämisestä intensiteeteistä, jotta loukkuuntumisnopeus ja kaavan (11) avulla myös defektikonsentraatio saataisiin pienimmällä mahdollisella virheellä. Ratkaisemalla yhtälöryhmä (10) ja (14)-(17) κ_v voidaan laskea kaavasta

$$\kappa_v = \frac{1}{\tau_f} \frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_v - \bar{\tau}}. \quad (18)$$

Kun tarkastellaan yhtälöä (12), huomataan ratkaisun lähestyvän muotoa $n(t) \rightarrow \exp(-\lambda_f t)$, kun $\kappa_v \rightarrow 0$ ja toisaalta $n(t) \rightarrow \exp(-\lambda_v t)$, kun $\kappa_v \rightarrow \infty$. Tästä nähdään, että defektikonsentraation äärirajoilla elinaikajakautuma muuttuu yksi-eksponenttiseksi elinajoilla τ_f tai τ_v .

3.2.2 Positronien loukkuuntuminen kahdentyyppisiin defekteihin

Seuraavaksi oletetaan, että näytteessä on kahdentyyppisiä defektejä; vakansseja ja vakanssikertymiä eli voideja. Virheiden konsentraatiot ovat C_v ja C_{cl} (v = vacancy, cl = cluster). Vakansseille pätee jälleen yhtälö (11) ja klustereille saadaan vastaavasti

$$\kappa_{cl} = v_{cl} C_{cl}. \quad (19)$$

Parametreiksi I_i ja τ_i saadaan tässä tapauksessa:

$$I_I = 1 - I_{II} - I_{III} \quad (20)$$

$$I_{II} = \frac{\kappa_v}{\lambda_f - \lambda_v + \kappa_v + \kappa_{cl}} \quad (21)$$

$$I_{III} = \frac{\kappa_{cl}}{\lambda_f - \lambda_{cl} + \kappa_v + \kappa_{cl}} \quad (22)$$

$$\tau_I = \frac{\tau_f}{1 + \kappa_v \tau_f + \kappa_{cl} \tau_f} \quad (23)$$

$$\tau_{II} = \tau_v \quad (24)$$

$$\tau_{III} = \tau_{cl} \quad (25)$$

Yllä olevista kaavoista ovat loukkuuntumisnopeudet helposti ratkaistavissa. 3-komponenttinen analyysi sisältää kuitenkin kuusi tuntematonta (τ_i :t ja I_i :t), minkä lisäksi metallien tapauksessa kaksi ensimmäistä elinaikaa ovat suhteellisen lähellä toisiaan. Näistä syistä 3-komponenttianalyysissä saadaan niin suuret hajonnat, että käytännössä joudutaan suorittamaan 2-eksponenttinen analyysi.

Merkitään elinaikajakautuman 2-komponenttianalyysin parametrejä seuraavasti: τ_1 , τ_2 , I_1 , I_2 . Loukkuuntumisnopeudet lasketaan ratkaisemalla yhtälöt (20)-(25) kyseisten parametrien avulla. Olettamalla keskimääräisen elinajan saavan saman arvon sekä 3- että 2-komponenttisovituksella päädytään yhtälöön

$$\bar{\tau} = I_I \tau_I + I_{II} \tau_{II} + I_{III} \tau_{III} = I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2. \quad (26)$$

Positronien elinaika vakanssikertymissä on huomattavasti suurempi kuin elinaika vakansseissa tai bulk-elinaika. Siten voidaan olettaa, että 2-komponenttianalyysi antaa juuri tämän pisimmän elinajan ja sitä vastaavan intensiteetin oikein eli

$$\tau_2 = \tau_{III} \quad \text{ja} \quad (27)$$

$$I_2 = I_{III} \quad (28)$$

Tästä voidaan edelleen päätellä, että elinaika τ_1 kuvaa elinaikojen τ_I ja τ_{II} keskimääräistä elinaikaa, toisin sanoen

$$\tau_1 = \frac{I_I \tau_I + I_{II} \tau_{II}}{I_I + I_{II}} \quad \text{ja} \quad (29)$$

$$I_1 = I_I + I_{II} \quad (30)$$

Kaavojen (20)-(30) avulla voidaan lopuksi ratkaista loukkuuntumisnopeudet κ_v ja κ_{cl} .

$$\kappa_v = \frac{\tau_1 (\lambda_f - I_2 \lambda_{cl}) - I_1}{\tau_v - \tau_1} \quad (31)$$

$$\kappa_{cl} = \frac{I_2}{I_1} (\lambda_f - \lambda_{cl} + \kappa_v) \quad (32)$$

Kaavoissa (11) ja (19) esiintyy kaksi eri ominaisloukkuuntumisen arvoa (v_c ja v_{cl}). Näistä positronien ominaisloukkuuntumisnopeus vakansseihin, v_v , on mitattu kokeellisesti useimmille metalleille tasapainomittauksien avulla. Sitä vastoin v_{cl} -arvoja ei tarkoin tunneta. Nieminen ja Laakkonen /10/ ovat teoreettisesti osoittaneet, että ominaisloukkuuntumisnopeus vakanssikertymiin on suoraan verrannollinen kertymässä olevien vakanssien lukumäärään N , eli

$$v_{cl} \approx N v_v. \quad (33)$$

3.2.3 Doppler-parametrit

Kuten luvun alussa todettiin, kulmakorrelaatio- ja Doppler-mittauksilla saadaan tietoa elektronien impulssijakautumasta. Mitattujen jakautumien muoto riippuu valenssi- ja kuorielektronien kanssa tapahtuneiden annihilaatioiden suhteellisista osuuksista. Atomien kanssa tiukasti sidoksissa olevien kuorielektronien impulssi on suurempi kuin valenssielektronien. Koska vakansseissa ja voideissa kuorielektroniosuus on pienentynyt ja valenssielektroniosuus vastaavasti suurentunut, on kyseisiä defektejä sisältävän näytteen kulmakorrelaatiokäyrä ja annihilaatiopiikki kapeampi kuin virheettömän näytteen tapauksessa /6/.

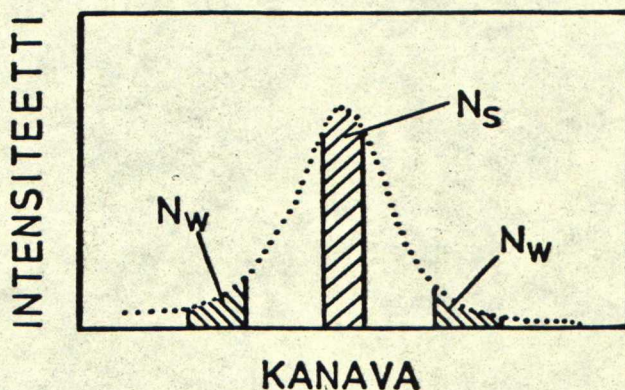
Seuraavaksi tarkastellaan lähemmin Doppler-mittauksia. Kuvan 6 merkintöjä käyttäen voidaan määritellä seuraavat ns. Doppler-parametrit /6, 11, 12/:

$$S = \frac{N_S}{N_{\text{tot}}} \quad (34)$$

$$W = \frac{N_W}{N_{\text{tot}}} \quad (35)$$

$$L = \frac{S}{W} = \frac{N_S}{N_W} \quad (36)$$

$$R = \left| \frac{S - S_f}{W - W_f} \right| = \left| \frac{S_d - S_f}{W_d - W_f} \right| \quad (37)$$



Kuva 6. Doppler-mittauksen annihilaatioparametrit.

Esitetyt parametrit eivät sinänsä sisällä mitään fysi-
kaalista tietoa, mutta niiden muutoksista lämpökäsittelyn
aikana voidaan nähdä hilavirheiden toipumavaiheet. Paramet-
rit on määritelty siten, että ne kuvaavat mahdollisimman
tehokkaasti muutoksia annihilaatioviivan muodossa. R-para-
metrin lausekkeessa alavitteet f ja d viittaavat virheettö-
män ja defektejä sisältävän näytteen S - ja W -parametrien ar-
voihin. R :n arvo ei riipu defektien konsentraatiosta, vaan
ainoastaan virhetyypistä. Näin ollen R -parametrasta voidaan
päättellä, missä lämpökäsittelyn vaiheessa defektityyppi
muuttuu /12/.

Käytetään seuraavaksi Doppler-parametreille yleistä mer-
kintää F . Lineaarisisille parametreille (S , W , R) voidaan
kirjoittaa yhtälö

$$F = A_f F_f + \sum_{j=1}^m A_j F_j, \quad (38)$$

Missä painokertoimet A_f ja A_j kuvaavat bulk-tilassa tai
jossakin loukussa annihiloituvien positronien osuuksia.
Edelleen loukkuuntumismallin avulla saadaan kertoimille
lausekkeet

$$A_j = \frac{\kappa_j}{\lambda_f + \sum_{j=1}^m \kappa_j} \quad (39)$$

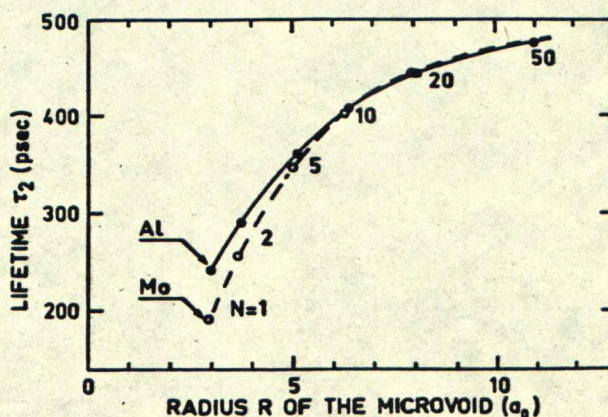
$$A_f = 1 - \sum_{j=1}^m A_j = \frac{\lambda_f}{\lambda_f + \sum_{j=1}^m \kappa_j} \quad (40)$$

Loukkuuntumisnopeuksien κ_j laskemiseksi täytyisi yhtälön (38)
parametrit ensin ratkaista sovittamalla mitattuun annihilaa-
tiopiikkiin. Tämä on osoittautunut käytännössä mahdottomaksi,
ja niin täytyy tyytyä ainoastaan parametreissa tapahtuvien
muutoksien seuraamiseen ja niiden analysointiin.

3.3 Kokeellisten tulosten tulkinta

Kuten edellä on tullut esille, positronit pyrkivät loukuuntumaan vakansseihin, dislokaatioihin ja voideihin. Sen sijaan mahdollisten välisija- ja epäpuhtauskertymien positiivisten ionien repulsio karkottaa positronit pois kertymien luota. Positroniparametreissa ei siten nähdä kyseisten defektien vaikutusta, elleivät niiden konsentraatiot ole hyvin suuret. Positronien elinajat eri metalleissa, sekä virheettömässä hilassa että vakansseissa, tunnetaan nykyään melko tarkasti kokeellisten ja teoreettisten tulosten pohjalta. Positronien elinajan dislokaatioissa on havaittu olevan hieman pienempi kuin vakansseissa /6/.

Vakanssikertymissä positronien näkemä elektronitiheys on sitä pienempi mitä suurempi aukko on kyseessä. Tämä aiheuttaa elinajan kasvun. Kun voidi sisältää yli ~ 50 vakanssia, positronit kokevat aukon metallin sisäisenä pintana /6, 13/ eikä vakanssien lisääminen kertymään enää kasvata elinaikaa. Kuvassa 7 on esitetty positronien elinajan kasvu alumiinissa ja molybdeenissa mikrovain koon funktiona. Saturaatioelinajaksi saadaan noin 500 ps, kun mikrovain koko on 7-8 Å. Positroniannihilaatiomenetelmä on siten efektiivinen alueella, minne nykyisillä läpäisyelektronimikroskoopeilla ei vielä ylltetä ($\gtrsim 10$ Å).



Kuva 7. Positronien elinaika mikrovain koon funktiona.

N on vain sisältämä vakanssimäärä /13/.

Kuvan 7 käyrät on saatu laskemalla elektronitiheydet mikrovoidissa tiheysfunktionaalisella menetelmällä olettamalla voidin rakenne pallomaiseksi /13/. M. Puska ja R. Nieminen ovat käyttäneet nyttemmin todellisempaa tilannetta kuvaavaa mallia, jossa muodostetaan kolmidimensiainen elektronitiheys ja potentiaali vakanssin tai vakanssikertymän ympärille /14/. Heidän mallissaan hilapaikkoihin sijoitetaan vapaat atomit, joiden elektronitiheydet ja Coulombin potentiaalit lasketaan yhteen. Sen jälkeen kolmidimensiainen Schrödingerin yhtälö ratkaistaan numeerisesti ja saadaan positronitiheys defektissä, mistä lasketaan positronin elinaika. Taulukossa 1 on heidän laskuistaan esimerkkinä positronien elinajat raudan mikrovoidissa.

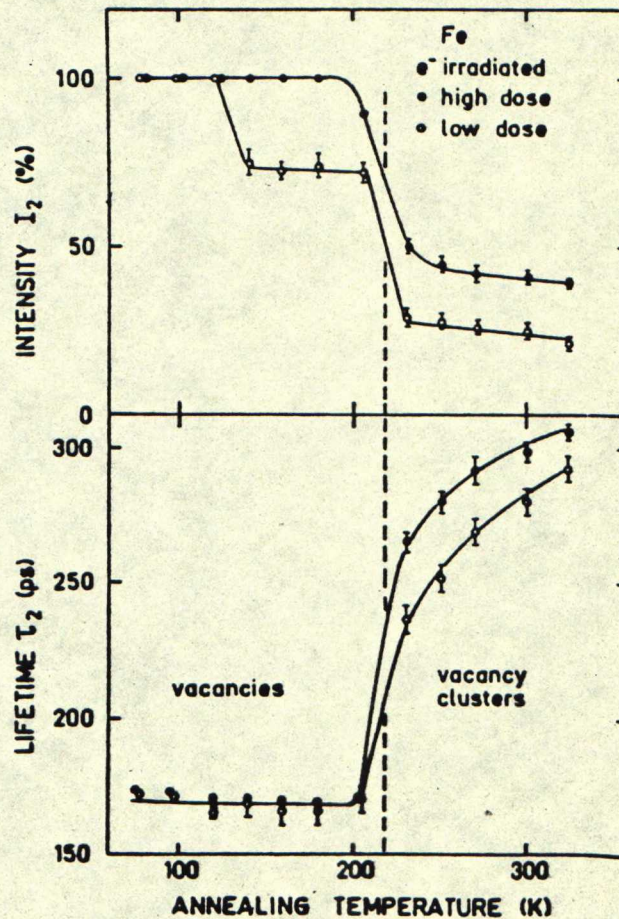
Taulukko 1. Positronien elinajat (τ) raudan mikrovoidissa.
N on voidin sisältämä vakanssimäärä /14/.

N	1	2	3	4	6	9	10	15
τ/ps	190	197	232	262	304	294	334	386

Esimerkkinä positronien elinajan kasvusta vakanssikertymissä esitetään kuvan 8 elektronisäteilytetyn raudan toipumakäyrät /15/. Aluksi 120 K:iin asti positronit loukkuuntuvat 100 %:sti vakansseihin elinajalla 170 ps. Välillä 120-140 K tapahtuu raudan välisijarekombinaation I_E -vaihe (ks. 2.3), mikä näkyy pienemmän säteilyannoksen saaneen näytteen vakanssielinaikaa vastaavan intensiteetin pienenemisenä. Isomman annoksen saaneen näytteen vakanssikonsentraatio on niin suuri, että positronit loukkuuntuvat edelleen 100 %:sti.

Kummassakaan näytteessä ei havaita II-toipumavaihetta välillä 140–200 K, vaikka se esim. jäännösresistivisyyssmittauksissa nähdäänkin. Näin ollen voidaan päätellä välisijatyypisten defektien toipuvan II-vaiheessa.

Positronien elinaika kasvaa hyppäksenomaisesti 220 K:ssä, samalla kun intensiteetti pienenee. Ilmiö esiintyy molemmis- sa toipumakäyrissä siten, että suuremman säteilyannoksen saaneessa näytteessä elinaika kasvaa huomattavasti voimakkaammin. Koska kuvan 7 mukaan elinajan kasvu liittyy niemenomaan näytteessä olevien aukkojen kasvamiseen, täytyy kyseisessä lämpötilassa juuri vakanssien liikkua ja muodostaa mikrovoideja. Lisäksi elinajasta ~ 300 ps voidaan päätellä taulukon 1 avulla, että kertymät sisältävät keskimäärin 6–9 vakanssia.



Kuva 8. Elinaika τ_2 ja intensiteetti I_2 elektronisäteilytetyssä raudassa isokronisen lämpökäsittelyn funktiona /15/.

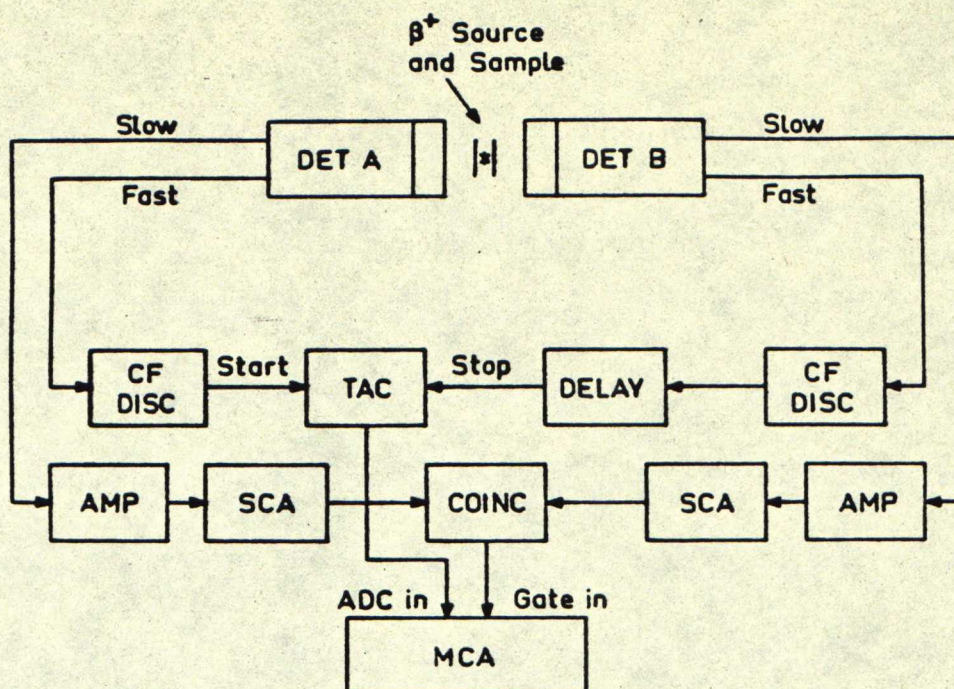
Kun tiedetään loukkuuntuneiden positronien suhteelliset osuudet, voidaan loukkuuntumisnopeudet laskea kaavojen (18) tai (31) ja (32) avulla. Esim. kuvan 8 tapauksessa pienemmän säteilyannoksen saaneessa näytteessä loukkuuntumisnopeudeksi saadaan $\kappa_v = 7 \times 10^9$ 1/s. Se vastaa kaavan (11) mukaan vakanssikonsentraatiota 6 ppm, jos ominaisloukkuuntumisnopeudeksi oletetaan $v_v = 1,1 \times 10^{15}$ 1/s /16/. Koska v_v -arvot ovat vielä nykyisin vain suuruusluokaltaan oikeita, ei absoluuttisia defektikonsentraatioitakaan voida laskea oikein. Suhteellisia konsentraatioita voidaan sen sijaan mitata hyvinkin tarkasti tietyllä aluella. Tämä alue voidaan arvioida kaavan (18) avulla, kun oletetaan, että pienin elinaikamittauksissa luotettavasti havaittava muutos on 5 ps. Kun kaavaan (18) sijoitetaan esim. rautaa vastaavat arvot $\tau_f = 110$ ps ja $\tau_v = 170$ ps sekä keskimääräiselle elinajalle arvot $\bar{\tau} = 115$ ps tai 165 ps, saadaan vakanssikonsentraatiolle raja-arvot 0,7 ppm-90 ppm. Näiden rajojen sisällä tapahtuvia muutoksia voidaan tehokkaasti tutkia.

4. MITTAUSLAITTEISTOT JA MITTAUSTULOSTEN ANALYSOINTI

4.1 Elinaikalaitteisto

Positronien elinaikajakautuma mitataan kuvassa 4 esitellyllä periaatteella keräämällä 1,28 MeV:n ydingamman ja jomman kumman 0,511 MeV:n annihilaatiogamman välisiä aikajonoja. Tämä tapahtuu kuvan 9 elinaikalaitteistolla, joka on tyyppillinen ydinfysiikassa käytetty nopea-hidas-koinsidenssisysteemi.

Näytekappaleiden ympäröimä positronilähde (Na-22 tai vastaava) asetetaan detektorien muovituikkepäiden väliin. Gammojen tukeaineissa synnyttämä valo osuu fotokatodeille, joiden elektronipurkaukset vahvistetaan valomonistinputkella. Niiden anodeilta saatavat nopeat pulssit viedään vakiomurto-osadiskriminaattoreille (CF-DISC), jotka hylkäävät asetetun



Kuva 9. Positronien elinaikajakautuman mittauslaitteisto

alarajan alittaneet pulssit ja muodostavat hyväksytyistä pulsseista vakionmuotoisia, oikein ajoitettuja loogisia pulsseja. Start-puolella alaraja asetetaan hieman annihilaatio-gammojen Compton-reunaa korkeammalle ja stop-puolella ainoastaan kohinarajan yläpuolelle. CF-diskriminaattorien ulostulot johdetaan aika-amplitudimuuntimeen (TAC), jonka ulostulopulssin korkeus on verrannollinen start- ja stop-pulssien väliseen aikaeroon. TAC-pulssit kerätään monikanava-analysaattorille (MCA). Nopealle puolelle sijoitetun viiveyksikön avulla siirretään elinaikajakautuma MCA:n mahdollisimman lineaariselle osalle, mikä osaltaan parantaa mittausten tarkkuutta. Koska käytössä olevilla CF-diskriminaattoreilla ei ole mahdollista asettaa hyväksyttävien pulssien ylärajaa, täytyy lisäksi käyttää hidasta koinssidenssiyksikköä, jonka avulla vain oikeita elinaikatapahtumia vastaavat TAC-pulssit päästetään MCA:lle. Hitaassa koinssidenssipiirissä valomonistinputkien dynodipulssit muokataan ja vahvistetaan lineaarivahvistimilla (AMP) ja viedään sitten yksikanava-analysaatto-

reille (SCA). Start-puolella analysaattorin ikkuna viritetään ydingammoille ja stop-puolen analysaattori annihilaatiogammoille. SCA-pulssit johdetaan koinssidenssiveräjälle (COINC), jonka ulostulo puolestaan avaa monikanava-analysaattorin sisäänmenoportin (GATE), ja TAC-pulssi pääsee sisään.

Detektoreissa käytetään tuikepäinä KL236 ϕ 25 \times 25-muovisylintereitä. Valomonistinputket ovat RCA:n uusimmat ja nopeimmat mallit C31024. Niiden vahvistus on kuitenkin niin pieni, että molempiin detektoreihin valmistettiin esivahvistimet ennen CF-diskriminaattoreita. Esivahvistimet ja ajoittavat vakiomurto-osadiskriminaattorit on suunnitellut ja viritänyt käyttöön K. Rytsölä /17/. Laitteiston muut yksiköt koostuvat seuraavista kaupallisista NIM-moduleista:

aika-amplitudimuunnin	(TAC)	CANBERRA	1443A
lineaarivahvistimet	(AMP)	ORTEC	460
yksikanava-analysaattorit	(SCA)	ORTEC	551
nopea koinssidenssiyksikkö	(COINC)	ORTEC	414A
nanosekuntiviive	(DELAY)	ORTEC	425A
monikanava-analysaattori	(MCA)	CANBERRA	MCA 8100/e

Elinaikajakautumat kerättiin MCA:lle 2 k:n tai 1 k:n konversiolla, jolloin aikakalibroinniksi saatiin vastaavasti 24,7 ps/kanava tai 49 ps/kanava.

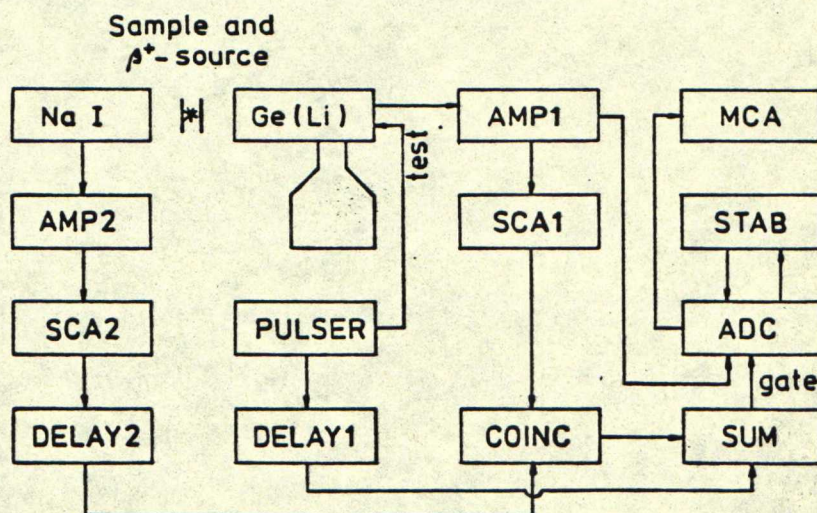
Elinaikalaitteiston tarkkuuden mittana käytetään resoluutiopiikin puoliarvoveveyttä (FWHM), mikä mitataan Co-60-isotoopista lähes samanaikaisesti emittoituvien 1,17 MeV:n ja 1,33 MeV:n ydingammojen avulla. Koska mitattu positronien elinaikajakautuma on tämän resoluutiofunktion ja ideaalisen elinaikaspektrin konvoluutio ja koska positronien bulk-elinajat metalleissa ovat vain noin 100 ps, saadaan luonnollisesti sitä luotettavampia tuloksia, mitä pienemmällä resoluutiolla mitataan. K. Rytsölä mittasi edellä esitetyllä laitteistolla 165 ps:n puoliarvoveveyden käyttämällä matalia ϕ 25 \times 15-sylintereitä tuikepäinä ja 30 %:n Na-22-energiaikkunoita /17/. Käytännön mittauksissa joudutaan kuitenkin tekemään

kompromissi efektiivisyyden ja resoluution välillä ja käytetään suurempia ϕ 25 × 25-sylintereitä sekä 50 %:n ikkunoita. Tällöin efektiivisyys kasvaa yli kaksinkertaiseksi resoluution kasvaessa samalla arvoon 210–220 ps. Mittaustilanteessa, kun detektorit ovat noin 1,5 cm:n päässä toisistaan, koinsidenssitaajuus on noin 30 l/s, kun V-48-lähteen aktiivisuus on 6 μ Ci.

4.2 Doppler-laitteisto

Doppler-mittauksissa käytetään samanlaista näytteiden ympäröimää positronilähdettä kuin elinaikamittauksissakin. Molemmat mittaukset suoritetaan normaalisti yhtäaikaa.

Doppler-siirtymän vaikutus annihilaatiogamman 511 keV:n energiaan on tyypillisesti $\Delta E = 1 - 3$ keV:a /6/. Jotta sen vaikutus Doppler-parametreihin (ks. 3.2.3) voitaisiin mitata tarkasti koko isokronisen lämpökäsittelyn aikana, täytyy paitsi mittauslaitteiston resoluution myös sen stabiilisuden olla hyvä. Kuva 10 esittää tähän tarkoitukseen sopivaa systeemiä, joka koostuu Ge(Li)-detektorista, spektroskopia-vahvistimesta sekä monikanava-analysaattorin ja stabilisaattorin yhdistelmästä.



Kuva 10. Doppler-laitteisto

Kuvan merkinnät ja modulien valmistajat ja mallit ovat:

Ge(Li)	detektori, ORTEC vip 15 series I7-2282
AMP 1	spektroskopiavahvistin, ORTEC 572
ADC	analogia-digitaali-muunnin, ND 100 MHz
STAB	spektristabilisaattori, ND 100
MCA	monikanava-analysaattori, ND100
PULSER	pulssigeneraattori, ORTEC 448
DELAY 1	μ s-viive, ORTEC 427A
SCA 1	} yksikanava-analysaattorit, CANBERRA 2036
SCA 2	
NaI	detektori
AMP2	lineaarivahvistin, CANBERRA 816
DELAY 2	μ s-viive, ORTEC 427
COINC	koinsidenssiyksikkö, ORTEC 418A
SUM	summainverteri, CANBERRA 1465A.

Ge(Li)-detektorin resoluutioksi saatiin 1,98 keV Co-60:lla mitattuna. Spektroskopiaan tarkoitettuun, korkealaatuiseen vahvistimeen tuodut pulssit viedään analogia-digitaali-muuntimelle. Vahvistimen vahvistus asetetaan siten, että annihilaatiopiikki osuu MCA:n 4 k:n muistialueen loppupäähän. Ge(Li):n test-input:iin tuodun pulssigeneraattorin vakiosuuruisen pulsin ($f = 100$ l/s) korkeus säädetään siten, että se osuu puolestaan MCA:n alkukanaville. Stabilisaattorin tehtävänä on pitää näiden kahden piikin huiput paikoillaan omissa kanavissaan. Pulssigeneraattorin piikin paikan stabilisaattori säättää muuntelemalla ADC:n nollakohdan paikkaa. Annihilaatiopiikki puolestaan stabiloidaan ADC:n vahvistusta säätelemällä.

Koska neutronisäteilytetyissä näytteissä on usein radioaktiivisia isotooppeja, jotka aiheuttavat ylimääräistä taustaa mittaustuloksiin, käytetään laitteistossa koinisidenssiipiiriä taustan vähentämiseksi. NaI- ja Ge(Li)-detektorien pulssit viedään vahvistimien kautta yksikanava-analysaattoreille, joiden ikkunat on viritetty annihilaatioenergian kohdalle.

Ikkunat asetetaan suhteellisen leveiksi efektiivisyyden parantamiseksi. Yksikanava-analysaattorien pulssit johdetaan koinvidenssiyksikköön, jonka ulostulosta lähtee pulssi vain silloin, kun molemmat detektorit havaitsevat samaan annihilaatiotapahtumaan liittyvän gamman. Koinvidenssiyksikön ja pulssigeneraattorin ulostulot viedään summaajaan, jonka pulssi avaa ADC:n portin. Spektroskopiavahvistimen pulsseista pääsevät ADC:lle ja edelleen MCA:n muistille ainoastaan ne, jotka saapuvat ADC:n sisäänmenoon silloin, kun portti on auki, eli pulssigeneraattorin pulssit ja annihilaatiopulssit. Kuvaan 10 merkittyjen viiveyksiköiden avulla ajoitetaan pulsien kulkuajat sopiviksi.

4.3 Mittaustulosten analysointi

4.2.1 Elinaikaskätkien analysointi

Äärettömän pienellä resoluutiolla mitattu elinaikajakautuma olisi, radioaktiivisen hajonnan tapaan, kaavan (9) positronien lukumäärän aikaderivaatta, eli

$$N(t) = - \frac{dn(t)}{dt} = \begin{cases} \sum_{i=1}^{m+1} I_i \lambda_i e^{-\lambda_i t} & , \text{ kun } t \geq 0 \\ 0 & , \text{ kun } t < 0 \end{cases} \quad (41)$$

Koska jokaisella mittauslaitteistolla on kuitenkin äärellinen tarkkuus, on mitattu spektri resoluutiofunktion R ja kaavan (41) mukaisen ideaalisen jakautuman konvoluutio. Kun merkitään muualla kuin näytteessä annihiloituvien positronien elinaikajakautumaa eli ns. lähdeosuutta N_S :llä ja satunnaiskoinvidenssien aiheuttamaa vakiotaustaa B :llä, saadaan todellista mitattua elinaikajakautumaa vastaavaksi funktioksi /19/

$$F(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau [N(t-\tau) + N_S(t-\tau)] R(\tau) + B. \quad (42)$$

Sovittamalla mittauspisteet muotoa (42) olevaan funktioon pyritään ratkaisemaan tuntemattomat I_1 ja λ_1 . Analyysi suoritetaan tanskalaisten kehittämällä /18/ ja ydintekniikan laboratoriossa UNIVAC 1108-tietokoneelle sovitetulla LIFSPECFIT 5B-ohjelmalla /19, 20/. Siinä minimoidaan Newton-Marquardtin periaatteella kanavissa havaittujen ja niihin sovitettujen pulssimäärien erotusten painotettua neliösummaa. Lähtötietoina ohjelma vaatii resoluutiofunktion puoliarvoväyden, aika/kanavavastaavuuden, kanavien lukumäärän, sovituksen aloituskanavan, sovitettavien elinaikojen lukumäärän sekä lähdevähenyskomponenttien elinajat ja intensiteetit. Lisäksi annetaan arvaukset ajan nollakohdalle ja elinajoille. Elinaijoja ja/tai intensiteettejä on myös mahdollista kiinnittää haluttuihin arvoihin.

LIFSPECFIT 5B-ohjelma laskee seuraavat parametrit: jäännösvarianssin, elinajat, elinaijoja vastaavat intensiteetit, keskimääräisen elinajan sekä ajan nollakohtaa vastaavan kanavan. Lisäksi tulostetaan tilastolliset hajonnat kaikille arvoille. Jäännösvarianssi kuvaa sovituksen hyvyyttä ja lähtöparametreja muuntelemalla se pyritään minimoimaan. Keskimääräinen elin aika lasketaan sekä kaavan (10) mukaan sovitettujen elinaikojen ja intensiteettien avulla ($\bar{\tau}$) että elinaikajakautuman ensimmäisenä momenttina ajan nollakohdan suhteen (c.o.m. = center of mass). Nämä kaksi arvoa yritetään saada vähintään ± 2 ps:n päähän toisistaan, jolloin analyysin katsotaan vasta onnistuneen. Käytännössä tämä tapahtuu etsimällä sovituksen aloituskohdalle ja resoluution puoliarvoväydellemme sellaiset arvot, että $\bar{\tau} \approx \text{c.o.m.}$

Elinaikajakautumien analysointi kannattaa lähes aina suorittaa vain kahdella komponentilla. Yksikomponenttisoitus tehdään ainoastaan, jos piirretty spektri sisältää selvästi vain yhden elinajan ja kaksikomponenttisoitus antaa molemmille elinajoille samat arvot. Kolmekomponenttisoitus onnistuu vain silloin, kun elinajat eroavat selvästi toisistaan (esim. $\tau_1 \approx 100$ ps, $\tau_2 \approx 200$ ps ja $\tau_3 \approx 400$ ps). Tällöinkin saatuihin tuloksiin, erityisesti intensiteettien arvoihin on

suhtauduttava kriittisesti. Useamman kuin kolmen komponentin sovitusta ei kannata edes yrittää, koska tällöin vapausasteiden lukumäärä kasvaa niin suureksi, ettei analyysi voi onnistua. Lähtötiedoissa annetulla resoluutiofunktion puoliarvo-levyeydellä on melko suuri vaikutus saatujen elinaikojen arvoihin. Kun resoluutiolle voidaan käytännössä antaa arvo ± 5 ps:n rajoissa siten, että analyysi voidaan vielä hyväksyä edellä esitetyin kriteerein, saattavat lasketut elinajat vastaavasti vaihdella ± 15 ps:n rajoissa. Keskimääräinen elinaika pysyy kuitenkin samalla lähes vakiona, eli se vaihtelee ainoastaan ± 3 ps.

Säteilytettyjä metallinäytteitä tutkittaessa saadaan hyvin usein elinaikajakautuma, jossa on selvästi kolme eri elinaikaa: lyhyt ensimmäinen $\tau_I \approx 100$ ps, vakanssityyppisiin virheisiin loukkuuntuneiden positronien elinaika $\tau_{II} \approx 160-170$ ps ja mikrovoideja vastaava elinaika $\tau_{III} \approx 300-400$ ps. Vakanssielinaika tiedetään yleensä melko tarkoin ja se voidaan kiinnittää ja analysoida sitten kolmella komponentilla. Tälläkin tavalla tuloksiin tulee niin suuret hajonnat, ettei esim loukkuuntumisnopeuksien laskeminen kaavojen (20)-(25) avulla ole järkevää. Analysointi suoritetaan sen tähden kahdella komponentilla. Koska kolmas elinaikakomponentti on huomattavasti kahta muuta suurempi, erottuu se niin selvästi jakautumasta, että sen elinaika ja intensiteetti saadaan oikeiksi myös kaksikomponenttianalyysillä. C.o.m.-arvo on määritelty siten, että se riippuu vain ajan nollakohdan paikasta, mikä puolestaan ei suuresti vaihtelee eri analyysitavoilla. Lisäksi sovitukset suoritetaan siten, että $\bar{\tau} \approx \text{c.o.m.}$, joten antavat sekä kaksi- että kolmekomponenttisovitukset keskimääräiselle elinajalle saman arvon. Näin on mahdollista käyttää luvussa 3.2.2 johdettuja kaavoja (31) ja (32) loukkuuntumisnopeuksien laskemiseen.

4.3.2 Doppler-mittausten analysointi

Positroniparametreista ainoastaan ominaisloukkuuntumisnopeuksien suuruusluokat on pystytty laskemaan Doppler-mittauksilla, tasapainomittauksien avulla, samalla tarkkuudella kuin elinaikamittauksilla. Muiden parametrien laskeminen ei käytännössä onnistu huonon resoluution ja lähdeosuuksien vähentämisen vaikeuden takia. Tässä työssä tyydytäänkin vain S-parametrin laskemiseen (ks. 3.2.3 kaava (34)) ja sen muutoksien analysointiin isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. Tausta- ja lähdevähennyksiä ei ole tarpeen suorittaa, koska ne aiheuttavat S-parametriin ainoastaan vakiosuuruisen komponentin kaavan (38) mukaisesti.

Koska S-parametrin lausekkeen pulssimäärät N_S ja N_{tot} ovat Poisson-jakautuneita satunnaissuureita, voidaan S-parametrin tilastolliseksi virheeksi johtaa lauseke

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{S(1-S)}{N_{tot}}} \quad (43)$$

Kun annihilaatiopiikkiin kerätty kokonaispulssimäärä on tyypillisesti noin 10^6 ja S-parametrin arvo on 0,4, saadaan hajonnaksi $\sigma_S \approx 0,0002$. Kun laitteiston stabiilisuutta kehitettiin mittaamalla samaa näytettä useita kertoja, havaittiin S-parametrin hajonnan olevan 1,5-kertainen tilastolliseen virheeseen nähden laitteiston ryöminän takia [21/.

5. ELINAIKAMITTAUSTEN POSITRONILÄHTEET

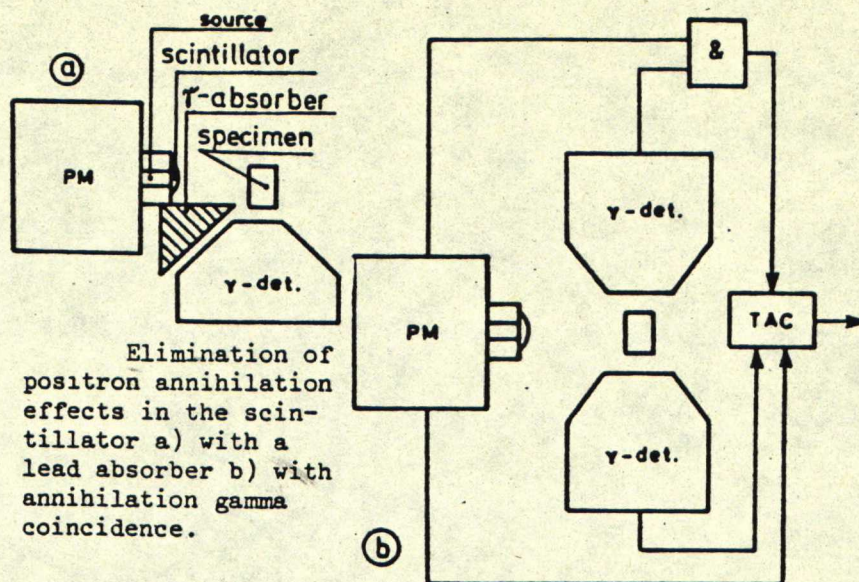
5.1. Yleistä

Nykyiset elinaikamittauslaitteistot ovat lähes kaikki kuvan 9 mukaisia γ - γ -koinssidenssiin perustuvia systeemejä. Jotta koinssidenssitaajuus saataisiin riittävän suureksi, täytyy detektorien olla mahdollisimman lähellä lähdettä.

Lähde puolestaan on kokonaisuudessaan ympäröitävä näytemateriaalilla, jotta positronit eivät pääsisi annihiloitumaan esim. detektorien tuikeaineessa. Tällaisella geometrialla saadaan useita satoja koinssidensseja sekunnissa jo $\sim 5 \mu\text{Ci:n}$ β^+ -aktiivisuudella. γ - γ -koinssidenssimittauksen suurin haitta on lähteessä annihiloituvien positronien elinaikajakautumaan aiheuttama ns. lähdekomponentti, jonka vähentäminen spektristä saattaa joskus olla vaikeata. Lisäksi tasapainomittauksen aikana korkeissa lämpötiloissa lähdemateriaalin atomit pyrkivät diffundoitumaan näytteeseen, mikä estää vertailukelpoisten tulosten saamisen.

Positronin elinaikamittauksiin on käytetty myös β^+ - γ -koinssidenssiin perustuvia laitteistoja /23/ (kuva 11). Niissä lähde sijaitsee start-detektorin tuikeaineen sisällä. Start-signaali saadaan, kun positroni läpäisee ohuen ($\sim 0,5 \text{ mm}$) muovituikelevyn edetessään kohti näytettä. Stop-detektorilla havaitaan näytteestä tulevat annihilaatiogammat. Positronilähteenä käytetään suurienergisiä positroneja tuottavaa Ge-68-isotooppia (ks. taulukko 2) tai hiukkaskiihdytintä. Laitteiston koinssidenssitaajuuden on ilmoitettu olevan huomattavasti suuremman ja resoluution samansuuruinen kuin γ - γ -periaatteella /23/. Menetelmän suurin etu on, että lähde ei ole kontaktissa näytteen kanssa. Lisäksi tarvitaan ainoastaan yksi yhtenäinen näytekappale. Lähdekomponentista ei päästä eroon tälläkään periaatteella, koska osa positroneista annihiloituu tuikeaineessa tai esim. säteilysuojamateriaalissa (ks. kuva 11.). β^+ - γ -koinssidenssiin perustuvat laitteistot ovat vielä kehittelyn alla.

Seuraavaksi tarkastellaan lähemmin γ - γ -koinssidenssiin perustuvien elinaikamittausten lähteelle asetettavia vaatimuksia. Ensinnäkin lähteen täytyy olla kooltaan hyvin pieni, jotta mahdollisimman vähän positroneista annihiloituisi siinä. Lähteestä ei saa myöskään diffundoitua vieraita aineita itse näytteeseen. Sen on kestävä tasapainomittauksissa suuria lämpötilaeroja muutamista Kelvin-asteista aina



Kuva 11. β^+ - γ -koinssidenssiin perustuva laitteisto /23/

yli kolmeentuhanteen Kelviniin saakka. Koska kaikkiin tarkoituksiin ei sovellu jokin tietty lähde tyyppi, on jouduttu kehittämään useita erilaisia malleja sekä niiden sijoitustapoja näytteeseen. Näitä käsitellään lähemmin luvussa 5.2.

Positronilähteen aktiivisuuden valintaan vaikuttavat kaksi kilpailevaa tekijää. Ensinnäkään taustan osuus ei saa nousta häiritseväksi elinaikajautumassa, eli tekijän tausta/piikki on oltava pieni. Tämä edellyttää alhaista aktiivisuutta. Toisaalta mahdollisimman lyhyt mittausaika puolestaan vaatii suurta aktiivisuutta. On kuitenkin huomattava, että detektoreita ei saa viedä pitkäksi aikaa kovin voimakkaaseen säteilykenttään, koska tällöin suuren pulssitaajuuden vuoksi detektorien valomonistinputket vanhenevat nopeasti. Edellä mainittujen tekijöiden kompromissina käytetään lähteitä, joiden aktiivisuus on 5-10 μCi . Tällöin on tausta/piikkisuhde vielä riittävän alhainen eli $\sim 10^{-4}$.

Positroniemittajia on olemassa yli 200 erilaista isotooppia. Näistä ainoastaan noin kymmenen prosenttia soveltuu positronimittauksiin. Taulukossa 2 on luetteloitu sellaiset

Taulukko 2. Positroniemittot, joiden puoliintumisaika

 $T_{1/2} > 5$ vuorokautta. $E_{\beta^+}^{\max}$ on positronien maksimienergia I_{β^+} on positronien osuus hajontaa kohti $E_{\gamma, \text{start}}$ on start-gamman energia ja I_{γ} on sen osuus hajontaa kohti.

Isotooppi	$T_{1/2}$	$E_{\beta^+}^{\max}/I_{\beta^+}$ [MeV/%]	$E_{\gamma, \text{start}}/I_{\gamma}$ [MeV/%]	Produktio
Na-22	2,6 a	0,54/90 1,08/0,06	1,28/100 -	Mg-25(p, α)
Al-26	$7,4 \cdot 10^5$ a	1,17/85	1,81/99,7	Mg-26(p, n)
Ti-44/Sc	48 a	1,47/94	1,16/100	Sc-45(p, 2n)
V-48	16 d	0,70/50	0,98/100 1,31/98	Ti-48(p, n)
Mn-52	5,7 d	0,58/33	0,74/82 0,94/84 1,43/100	Cr-52(p, n)
Co-56	77 d	1,49/20	0,85/100 1,24/66	Fe-56(p, n)
Co-58	71,3 d	0,47/15	0,81/100	Ni-58(n, p)
Zn-65	245 d	0,32/1,7	-	Cu-65(p, n)
Ge-68/Ga	275 d	0,82/1,5 1,88/86	1,08/100 -	Zn-66(α , 2n)
Se-72/As	8,4 d	0,3-3,3/90	0,05-3,7/230	Ge-70(α , 2n)
As-74	17,9 d	0,91/26 1,51/3,5	0,60/100 -	Ge-74(p, n)
Sr-82/Rb	25 d	3,15/87	-	Rb-85(p, 4n)
Rb-84	33 d	0,81/11 1,66/10	0,88/99 -	Kr-84(p, n)
Y-88	108 d	0,76/0,2	1,84/100	Sr-88(p, n)
Tc-95 m	61 d	0,49/0,1 0,71/0,3	- -	Mo-95(p, n)
I-126	13 d	0,49/0,3 1,13/1,0	0,67/33 -	Te-126(p, n)
Hg-194/Au	1,9 a	1,49/3,0	-	Au-197(p, 4n)

isotoopit, joiden puoliintumisaika on yli viisi vuorokautta. Merkintä Ti-44/Sc tarkoittaa, että isotooppi Ti-44 hajoaa ensin elektronikaappauksella Sc-44:ksi, joka vasta toimii β^+ -emittorijana. Positronien elinaikamittauksissa tarvitaan kuitenkin paitsi pitkäikäisiä myös start-signaalin antavia nuklideja. Start-signaaliksi sopivia ydingammoja ei saisi emittoitua kuin yhdellä energialla, koska muuten joudutaan hankaliin lähdevähennyksiin, kuten V-48-isotoopin yhteydessä tullaan havaitsemaan (ks. luku 5.4]. Taulukossa 2 on ilmoitettu myös positronien emittoitumisintensiteetti hajontaa kohti (I_{β^+}). Sen tulisi olla lähes 100 %, koska muuten runsas ylimääräinen gammasäteily nostaisi taustan osuutta. Positronien kineettisen energian täytyisi olla suuri, jotta ne tunkeutuisivat syvälle näytteeseen. Suuri energia pienentäisi myös lähdekomponenttien osuutta.

Elinaikamittauksissa käytetään lähes yksinomaan Na-22-isotooppia, mikä johtuu sen sopivista ominaisuuksista sekä halvasta hinnasta (ks. taulukko 3 /24/). Co-56 ja Ge-68 ovat myös edullisia, mutta niiden ominaisuudet soveltuvat paremmin kulmakorrelaatio- ja Doppler-mittauksiin. Ti-44 olisi ihanteellinen lähde sekä elin aika- että Doppler-mittauksiin, koska emittoituvien positronien energia on suuri ja niiden osuus hajonnasta lähes 100 %:a. Sen hinta on kuitenkin satakertainen verrattuna esim. Na-22:een.

Taulukko 3. Positroniemittorijien hinnat /24/.

Nuclide	Positrons/\$/mCi (emitted in 2 half lives)	Positron emission in 150 days per mCi	Typical nuclide costs \$/mCi
Na-22	$5 \cdot 10^{12}$	$1.9 \cdot 10^{14}$	300
Ti-44/Sc-44	$1 \cdot 10^{10}$ per μCi over 5y	$1.9 \cdot 10^{12}/\mu\text{Ci}$	200/ μCi
Co-56	$1.5 \cdot 10^{11}$	$2.4 \cdot 10^{13}$	170
Co-58	$1.8 \cdot 10^{12}$	$1.8 \cdot 10^{13}$	10
Zn-65			
Reactor	$1.3 \cdot 10^{12}$	$2.8 \cdot 10^{12}$	3
Cyclotron	$3.5 \cdot 10^{10}$	$2.8 \cdot 10^{12}$	100
Ge-68/Ga-68	$1 \cdot 10^{12}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	400

5.2. Näytteen sisään sijoitettavat lähteet

5.2.1 Lähdekalvot

Yleisin käytössä olevista lähde-näyte-geometrioista on ns. voileipä. Siinä positronilähde on sijoitettu hyvin ohuelle kalvolle, joka asetetaan kahden identtisen näytekappaleen väliin. Saatu voileipä kiedotaan tiiviiksi paketiksi alumiinipaperin tai vastaavan materiaalin avulla. Lähdekalvon dimensiot pyritään minimoimaan. Lisäksi varsinainen aktiivinen osa yritetään tehdä mahdollisimman pistemäiseksi, jotta lähdemateriaalissa annihiloituvien positronien osuus jäisi pieneksi. Lähdekalvo voidaan valmistaa periaatteessa kahdella tavalla: joko injektoimalla kalvon pintaan positroneja emittoivaa ainetta tai säteilyttämällä sopivaa kalvomateriaalia siten, että syntyy positroniemittajia.

Elinaikamittauksien halvin ja käytetyin lähdetyyppi on taitetun kalvon väliin injektoitu Na-22-isotooppilähde. Injektointi tapahtuu siten, että kalvon pintaan tiputetaan pieni pisara aktiivista NaCl-vesiliuosta ja annetaan veden haihtua pois. Tarvittavaan aktiivisuuteen päästään tiputtamalla ja haihduttamalla useita pisaroita. Kun aktiivinen suolakerros sijoitetaan kalvojen väliin, siitä ei kovin helposti pääse diffundoitumaan aktiivisuutta näytteisiin esim. lämpökäsittelyn aikana. Lisäksi käytettävä kaupallinen suolaliuos on kantoaineetonta (carrier-free), eli se ei sisällä epäpuhtauksia, jotka voisivat helpottaa diffuusiota.

Lähdekalvona voitaisiin käyttää lähes mitä tahansa lujaa ja sitkeää metallia tai synteettistä ainetta. TKK:n fysiikan laboratoriossa käytetään nikkeliä kalvomateriaalina. Myös viitteen /22/ julkaisuissa nikkelikalvo on yleisemmin käytössä kuin muut kalvomateriaalit yhteensä. Sen sulamispiste on $T_m = 1725 \text{ K}$, ja käytettävien kalvojen paksuudet ovat tyypillisesti $d = 1\text{--}2 \text{ mg/cm}^2 \hat{=} 1\text{--}2,2 \text{ }\mu\text{m}$. Nikkelikalvon pintaan on höyrystetty ohut kultakerros, minkä päälle NaCl-liuos

tiputetaan. Kultakerroksen on tarkoitus estää suolaa syövyttämästä kalvoa. Muita usein käytettyjä kalvomateriaaleja ovat mm. Au ($T_m = 1336$ K), Al ($T_m = 933$ K), kiille (mica, $T_m \approx 900 - 1300$ K), polyesteripohjainen Mylar-muovi ($T_m \approx 530$ K) sekä polyamidi Kapton ($T_m \approx 720$ K). Lähdekalvon materiaalin tulisi olla sellaista, ettei positronien elinaika siinä ($\tau_{\text{lähde}}$) sotkeutuisi tutkittavan materiaalin elinaikoihin.

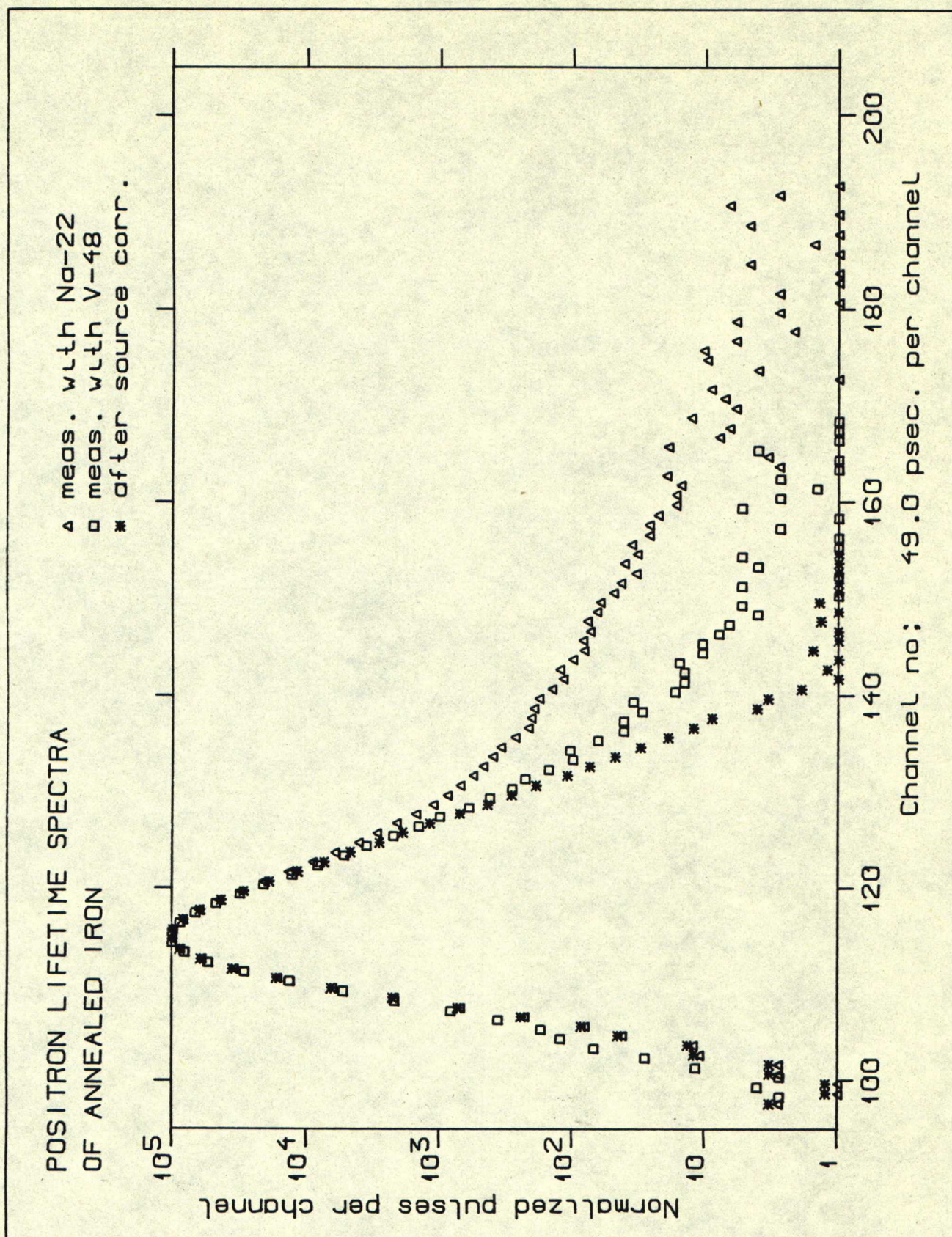
Edellä kuvattu lähdetyyppi ei kontaminoi näytteitä ja samalla lähteellä on mahdollista suorittaa useita mittaus-sarjoja, minkä ansiosta saatuja tuloksia voidaan verrata luotettavasti toisiinsa. Lisäksi, materiaalista riippuen, lähdeettä voidaan käyttää tasapainomittauksissa laajalla lämpötila-alueella aina 900 K:iin saakka. Tämän yläpuolella myös nikkelikalvo alkaa murentua sekä NaCl sublimoitua. Lähde onkin sopivin huoneenlämpötilassa ja sen alapuolella suoritettaviin mittauksiin. Lähdetyypin huonoin puoli on mitattuun elinaikajakautumaan ilmestyvät yksi tai useampi lähdekomponentti. Näitä vaikeuksia käsitellään lähemmin kahdessa erikoistapauksessa luvuissa 5.3 ja 5.4.

Toinen mahdollisuus muodostaa lähdekalvo on säteilyttää sopivaa materiaalia energettisillä ydinihukkasilla. Tällöin lähde voidaan tehdä yhdestä ainoasta kalvosta, koska aktiivinen osa ei kontaminoi näytettä. Lähdemateriaaleja on tässäkin tapauksessa useita, joista osa esiintyy taulukossa 2 (produktio), mutta lähemmin niistä tarkastellaan vain muutamia esimerkkejä. Lähdekalvon dimensiot ovat samaa luokaa kuin Na-22-lähteiden kohdallakin eli noin $4 \times 5 \times 0,006$ mm³. Tämän kokoista skandiumkohtiota ($T_m = 1813$ K) pommitettiin Jyväskylän Yliopiston Fysiikan laitoksen syklotronissa kiihdytetyillä 20 MeV:n protoneilla täydellä teholla (~ 3 μ A) 48 tuntia. Syntynyt β^+ -aktiivisuus oli vain 0,2 μ Ci, mikä kuvaa hyvin tämän positroniemittajan kalleutta (ks. taulukko 3). Tässä työssä useimmat mittaukset on tehty V-48-lähteellä /25/, joka saadaan aikaan pommittamalla protoneilla titaanikalvoa ($T_m = 1948$ K, $d = 0,85$ mg/cm²). Säteilytys suoritettiin Jyväskylässä ja jo noin 20 tunnissa β^+ -aktiivisuus oli

~ 200 μCi :a. Nikkelikalvoon olisi helppo saada Co-58-isotooppeja neutronisäteilytyksellä reaktorissa. Tällöin materiaalin pitäisi kuitenkin olla puhdasta Ni-58-isotooppia (luonnollinen koostumus: Ni-58 67,9 %, Ni-60 26,2 %, Ni-61 1,2 %, Ni-62 3,6 % ja Ni-64 1,1 %), koska muuten syntyisi myös Co-60-isotooppia ($^{60}\text{Ni}(n,p)^{60}\text{Co}$), jonka kaksi samaan aikaan emittoituvaa ydinalgammaa aiheuttaisivat spektriin ylimääräisen resoluutiopiikin, mikä vaikeuttaisi analysointia. Ni-58-isotoopista koostuva Ni-kalvo olisi taasen hyvin kallis lähdemateriaali.

Verrattuna NaCl-suolaliuoksella tehtyyn lähdekalvoon säteilytetyllä kalvolla on huomattavia etuja: lähde koostuu ainoastaan yhdestä kalvosta, jolloin pintoja on kaksi vähemmän. Lisäksi aktiivinen osa ei sisällä mitään ylimääräistä epäpuhtautta, kuten suolakerros Na-22-lähteissä. Näistä syistä lähdekomponenttien osuus jää hyvin pieneksi. Esim. skandiumlähteelle saatiin vain yksi lähdekomponentti ~ 400 ps 0,3 %, kun nikkeli/Na-22-lähteellä komponentit ovat näytteestä riippuen 182 ps 4-15 % ja 500 ps 3-5 % (ks. 5.3). V-48-lähteellä pitempi lähdekomponentti on saman suuruinen kuin Sc-lähteellä, mutta sen lisäksi kaksi lähes samanaikaisesti emittoituvaa start-ydinalgammaa aiheuttavat elinaikajakautumaan resoluutiopiikin, jonka poistamiseksi tarvitaan uusi lähdevähennys ~ 30-60 ps 20-30 % (ks. 5.4). Säteilytetyt lähdekalvotkin soveltuvat vain matalalämpötilamittauksiin, sillä esim. V-48-lähde murenee palasiksi jo noin 700 K:ssä huolimatta titaanin korkeasta sulamispisteestä.

Kuvaan 12 on vertailun vuoksi piirretty sekä nikkeli/Na-22-lähteellä että V-48-lähteellä mitatut positronien elinaikajakautumat virheettömässä raudassa ($\tau_f = 110$ ps). Lisäksi kuvaan on piirretty jakautuma lähdevähennysten jälkeen. Spektreistä ilmenee selvästi säteilytetyin lähdekalvon paremmuus verrattuna nikkelikalvolähteeseen.



Kuva 12. Positronien elinaikajakautumat raudassa mitattuina nikkelikalvolla (Δ) ja titaanikalvolla (\square). Lisäksi on esitetty jakautuma lähdevähennysten jälkeen (*).

5.2.2 Na-22-lähde suoraan näytteen sisään

Lähdekalvosta ja siinä annihiloituvista positroneista voidaan välttää tiputtamalla NaCl-vesiliuos suoraan toisen näytepalan pintaan /28-30/. Lähdetyypin suurin etu on pienentynyt lähdekomponentin osuus (~ 500 ps 1,5-4 %). Haittoja ovat näytteiden kontaminoituminen ja aktiivisuuden diffundoituminen näytteiden sisään esim. lämpöpulssien aikana. Suola saattaa myös aiheuttaa korroosiota näytteiden pintaan, mikä kasvattaa lähdekomponentin osuutta. Tasapainomittauksen aikana korkeissa lämpötiloissa diffuusio lisääntyy voimakkaasti. Sen seurauksena myös lähdekomponentti muuttuu, minkä takia vertailukelpoisten tulosten saamiseksi joudutaan suorittamaan referenssimittauksia huoneenlämpötilassa. Yli 900 K:n lämpötilassa NaCl alkaa sublimoitua ja karkaa ulos tällaisesta näytepaketista.

Edellä esitettyjä vaikeuksia voidaan osittain poistaa tekemällä näytteestä sylinteri ($\phi \approx 6-10$ mm, $h \approx 10$ mm), jonka keskelle porataan toisesta päästä pienihalkaisijainen reikä ($\phi \approx 2$ mm). Suolaliuos tiputetaan reiän pohjalle. Reikään tehdään tiukkasovitteinen tappi. Näyte kootaan mahdollisimman hyvässä tyhjössä ($\sim 10^{-6}$ torr), jolloin näytteen sisään ei jää kaasukuplia. Sen jälkeen, edelleen tyhjössä, tappi hitsataan sylinteriin elektronisuihkulla. Näin lähde on saatu erittäin pysyvästi tiiviin ja paksuseinäisen näytteen sisään. Ennen tasapainomittauksia näytettä hehkutetaan useita tunteja lähellä sulamispistettä, jotta lähdemuutokset ehtivät tasaantua. Tällaisella sylinterinäytteellä voidaan tehdä positronimittauksia muutamien Kelvinien päähän sulamispisteestä /31-33/. Materiaalit, joilla on suuri höyrynpaine, höyrystyisivät kuitenkin nopeasti korkeissa lämpötiloissa. Nämä näytteet suljetaan pieneen kvartsilasiampulliin, jonka sisälle ime-tään tyhjö. Kun nyt lämpötilaa kohotetaan, näytettä höyrystyy niin kauan, kunnes kohonnut paine estää lisähöyrystymisen ja saavutetaan tasapaino. Huolimatta hehkutuksesta ennen mittauksia diffuusiota tapahtuu aina jossakin määrin korkeissa lämpö-

tiloissa ja sen vuoksi joudutaan suorittamaan edelleen referenssimittauksia. Diffuusion on havaittu tapahtuvan lähinnä näytteen raerajoja pitkin ja useiden lähellä sulamispistettä suoritettujen mittausten jälkeen aktiivisuus leviää näytteen pintaan.

5.2.3 Sisäinen positronilähde

Kuten lähdekalvojen yhteydessä todettiin, moniin materiaaleihin on mahdollista saada positroniemittajia säteilyttämällä sopivilla energieettisillä yhdinhiukkasilla. Näin eräisiin näytteisiin voidaan muodostaa ns. sisäinen lähde (in situ). Näytemateriaali koostuu kuitenkin varsin usein monesta eri isotoopista ja lisäksi mukana on pieni määrä erilaisia epäpuhtauksia. Tällöin näytteeseen syntyy monenlaisia radioaktiivisia isotooppeja. Siksi vain harvoihin näytteisiin onnistutaan saamaan sellainen lähde, että positronien elinaikajakautuma voidaan mitata. Doppler-mittaukset on sen sijaan mahdollista suorittaa lähes kaikissa tapauksissa. Näytekapale aktivoituu myös pinnasta, joten se on ympäröitävä identtisellä säteilyttämättömällä aineella. Ennen mittauksia näytettä on hehkutettava rekristallisaatiolämpötilan yläpuolella, jotta säteilytyksessä syntyneet hilavirheet toipuvat. Jos halutaan kuitenkin tutkia juuri kyseisen säteilytyksen synnyttämiä defektejä, ympäröidään säteilytetty kappale virheettömällä materiaalilla ja suoritetaan positronimittaukset. Tällöin osa positroneista annihiloituu tässä säteilyttämättömässä aineessa, joten aivan oikeata kuvaa defektien todellisista määristä ei saada. Lähdeyyppiä voidaan sen sijaan käyttää muulla kuin positroniemittajia tuottavalla säteilytyksellä, esim. muokkauksella tai sammutuksella aiheutettujen hilavirheiden tutkimiseen. Lisäksi se sopii erittäin hyvin tasapainomittauksiin, koska diffuusio on paljon pienempää kuin näytteelle "vieraiden" Na-22-atomien kohdalla. Sisäinen lähde on tähän mennessä käsitellyistä paras, koska yleensä minkäänlaista lähdekomponenttia ei esiinny.

Fysiikan laboratoriossa tätä lähdeyyppiä käytettiin tutkittaessa positronien loukkuntumista magnesiumin vakansseihin tasapainolämpötiloissa. Magnesiumnäytettä ($10 \times 5 \times 2,5 \text{ mm}^3$) pommitettiin Jyväskylässä 20 MeV:n protoneilla 22 tuntia (1 μA :n virralla), jolloin Na-22 aktiivisuudeksi saatiin $\sim 4 \mu\text{Ci}$:a. Protonisuihkun iskemän puoleiselle sivulle asetettiin toinen samankokoinen säteilyttämätön kappale. Nämä sijoitettiin magnesiumsylinteriin porattuun reikään, joka suljettiin tiukalla tapilla. Koska näytteen sisään jäi tällä tavalla pienet ilmataskut, syntyi spektriin yksi lähdekomponentti $\sim 1500 \text{ ps}$ 1-2 %. Näyte kesti hyvin 835 K:iin asti ($T_m = 924 \text{ K}$), mutta 873 K:ssä se höyrystyi, koska näytettä ei ollut mahdollista umpioida kvartsiputken sisään.

5.2.4 Na-22-ioni-istutus

Uusin, myös korkeita lämpötilamittauksia varten kehitelty menetelmä on Na-22-ionien istutus näytteen pintaan. Massaerotuksessa kiihdytetään aktiivisesta natriumkappaleesta irrotetut ionit muutamiin kymmeniin kiloelektronivoltteihin. Magneettikentän avulla poikkeutetaan Na-22-ionit erilleen ja ohjataan kohti näytteen pintaa. Ionien kineettisen energian ollessa 50 keV niiden tunkeutumisvyvyys metalleihin on keskimäärin 500-1000 Å. Mm. M. J. Fluss ja L. C. Smedskjaer ovat kokeilleet tätä lähteen valmistustekniikkaa /26/. Diffuusion estämiseksi he puristivat ionipommitettua ja puhdasta näytekappaletta (Cu) vakuuissa ($\sim 10^{-6}$ torr) 5-12 tuntia 700 K:ssä $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$:n paineella toisiaan vasten. Sen jälkeen he vielä hitsasivat reunat elektronisuihkulla kiinni. Ennen tasapainomittauksia he hehkuttivat näytekappaleita 2 tuntia 10^{-7} torrin tyhjöissä 1308 K:ssä ($T_m = 1356 \text{ K}$). Doppler-mittaukset voitiin suorittaa 40 K:n päähän sulamispisteestä, eikä aktiivisuus vielä diffundoitunut ulos.

Lähdeyytin suurin etu on sen puhtaus verrattuna $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ -lähteisiin. Näytteisiin istutetaan vain tarvittava määrä

Na-22-ioneja. Lähdekomponentti on myös pieni; mainitun kuparinäytteen kohdalla se oli ~ 470 ps l %, mikä tekijöiden mukaan johtui positronien annihilaatioista pintatilassa näytepalojen keskellä /26, 27/. Lähdekustannukset ovat kuitenkin melko suuret, ja lisäksi vain harvoilla laboratorioilla on kyllin tehokas massaerotin käytössään.

5.3 Nikkelikalvolähteen lähdekomponentit

Elinaikaspektrejä analysoitaessa suurin vaikeus on löytää oikeat lähdekomponenttien arvot. Useimmat lähdekalvot aiheuttavat kaksi lähdekomponenttia; joista toinen johtuu positronien annihilaatioista kalvomateriaalissa ja toinen, huomattavasti edellistä pidempi elinaikakomponentti, annihilaatioista suolakiteissä (käytettäessä NaCl-vesiliuoksella tehtyjä lähteitä) sekä pintatilassa näytepaketin keskellä. Eräiden pienitiheyksisten ja ohuiden säteilytettyjen lähdekalvojen (kuten titaani- ja skandiumkalvojen) kohdalla kalvomateriaalissa tapahtuvien annihilaatioiden osuus on niin pieni, että se käytännössä voidaan unohtaa. Lähdekalvokomponentin elinaika on mahdollista määrittää mittaamalla kalvomateriaalia vastaavan näytteen elinaikajakautuma. Sen sijaan elinajan intensiteetti on hyvin vaikea määrittää, koska se useimmiten on niin pieni (≤ 10 %), että sitä on hankala selvittää elinaikajakautumasta riittävän tarkasti varsinkin, kun itse näytteessä annihiloituvien positronien elinaika on usein samaa luokkaa kuin elinaika kalvossa.

Kalvolähteellä mitattaessa on siinä annihiloituvien positronien osuuden havaittu riippuvan kalvon paksuudesta S [mg/cm^2] ja näytteen järjestysluvusta Z semiempiirisen kaavan (44) mukaan /34/.

$$I_{\text{Ni}} = 0,324 Z^{0,93} S^{\frac{3,45}{0,41}} [\%] \quad (44)$$

Kun käytetään nikkelikalvoa, jonka paksuus $S = 1,14 \text{ mg/cm}^2$, intensiteetti I_{Ni} vaihtelee arvosta 3,8 % (Mg) arvoon 21 % (Pb). Tässä työssä mitatuille raudalle $I_{\text{Ni}} = 7,55 \%$ ja niobille $I_{\text{Ni}} = 11,3 \%$. Intensiteetti kasvaa hyvin voimakkaasti näytteen järjestysluvun kasvaessa, mikä johtuu positronien lisääntyneestä takaisinsironnasta näytteen pinnasta. Intensiteettiä (44) vastaava positronien elinaika on 182 ps eli elinaika muokatussa nikkeliissä.

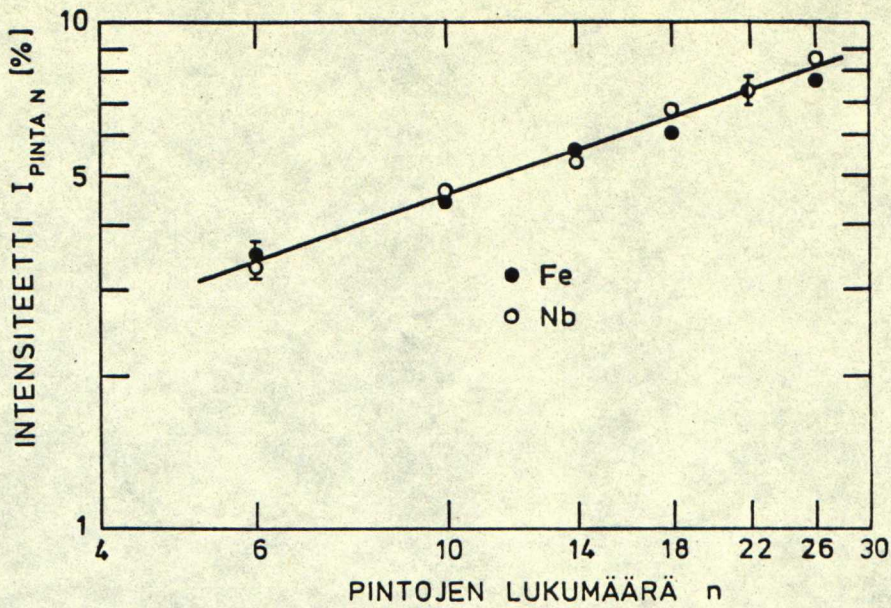
Koska nikkelikalvolähdettä käytettäessä näytepaketin keskellä on kuusi pintaa, annihiloituu aina osa positroneista pintatilaan loukkuuntuneina. Niiden osuus riippuu ilmeisesti näytteen järjestysluvusta ja pinnan laadusta, mutta suurin vaikutus on kuitenkin emittoitujen positronien energiaajakaudella suurienergisiempien positronien tunkeutuessa helpommin näytteen sisään. Tämä puoltaisi suuren positronien maksimienergian antavien lähteiden käyttöä (esim. Ti-44/Sc). Pintatilassa annihiloituvien positronien elinaika ja intensiteetti saadaan selville yksinkertaisesti mittaamalla elinaikajakautuma virheettömässä näytteessä, jossa positronien elinaika (100-200 ps) tunnetaan. Myös NaCl-kiteiden koko ja määrä nikkelikalvojen sisällä vaikuttavat lähdekomponenttien arvoihin, joten jokaiselle valmistetulle lähteelle täytyy mitata omat arvonsa. Koska näytteiden pintojen laatu vaikuttaa pintatilaan loukkuuntuneiden positronien määrään, on mittaukset parempi suorittaa juuri tiettyyn mittaussarjaan käytettyjä näytekappaleita kuin erillisiä referenssinäytteitä käyttäen. Lisäksi kaikki mittaukset on tehtävä siten, että samat puolet näytepaloista ovat aina lähteeseen päin.

Koska intensiteetin I_{Ni} kaava (44) on laskettu kokeellisesti käyttämällä muovikalvoja, on mahdollista, että se antaa Ni-kalvojen tapauksessa vääriä arvoja. Kun laboratoriossa suoritettiin elinaikamittauksia kullassa, sen antama lähdevähennysintensiteetti havaittiinkin aivan liian suureksi. Näistä syistä tehtiin virheettömässä raudassa ($Z = 26$) ja niobissa ($Z = 41$) mittaukset, joiden avulla oli tarkoitus määrit-

tää kaavan (44) mukainen lauseke Ni-kalvoille. Ensin elin-aikajakautumat mitattiin normaalisti nikkelikalvolähteellä. Sen jälkeen lähteen molemmille puolille asetettiin saman-paksuisia ($1,14 \text{ mg/cm}^2$), ei-aktiivisia nikkelikalvoja ja suoritettiin uudet mittaukset. Tällä tavalla, kun Ni-kerroksen paksuus asteittain kasvaa, pitäisi myös siinä annihiloituvien positronien osuuden kaavan (44) mukaan kasvaa lineaarisesti logaritmi-logaritmi-asteikolla. Saatujen suorien avulla voidaan siten määrittää uusi lauseke nikkelikalvossa tapahtuvien annihilaatioiden määrälle.

Elinajakajakautumat analysoitiin kolmella komponentilla kiinnittämällä bulk-elinajat sekä elinaika muokatussa nikkeliissä eli rautamittauksissa arvot 110 ps ja 182 ps ja niobimittauksissa 122 ps ja 182 ps. Kuvassa 13 on esitetty pintatilassa annihiloituneiden positronien osuus ($I_{\text{PINTA},n}$) pintojen lukumäärän (n) funktiona \ln - \ln -asteikolla. Sekä rauta- että niobimittauksissa intensiteetti kasvoi tällä asteikolla lineaarisesti aivan samalla tavalla. Intensiteetin riippuvuus pintojen lukumäärästä on näin ollen muotoa $I_{\text{PINTA},n} \approx a n^b$, jonka vakiolle saadaan kuvasta arvot $a = 1,14$ ja $b = 0,603$. On kuitenkin huomautettava, että saatu tulos ei välttämättä päde kaikille lähteille ja näyttemateriaaleille. Lienee sattumaa, että pisteet osuivat tällä kertaa samalle suoralle.

Ni-kalvolla mitattaessa näytteen keskellä on ainoastaan kuusi pintaa. Koska nyt suoritettiin mittaukset siten, että Ni-kerroksen kasvaessa lisääntyi myös pintojen lukumäärä, analysoidut intensiteetit I_{Ni} ovat liian pieniä (koska intensiteetti $I_{\text{PINTA},n}$ kasvoi pintojen lukumäärän funktiona). Korjatut intensiteetit, $I_{\text{Ni},\text{korj}}$, on kuitenkin helppo laskea vähentämällä ensin mitatuista keskimääräisistä elinajoista ($\bar{\tau}_{\text{mit}}$) pinta-elinajojen (τ_{PINTA}) osuuksien kasvamisesta aiheutunut määrä, eli



Kuva 13. Pintatilassa annihiloituneiden positronien osuus pintojen lukumäärän funktiona rauta- ja niobimitauksissa käytettäessä Ni-kalvoja.

$$\bar{\tau}_{\text{korj}} = \frac{\bar{\tau}_{\text{mit}} - (I_{\text{PINTA},n} - I_{\text{PINTA},6}) \tau_{\text{PINTA}}}{1 - (I_{\text{PINTA},n} - I_{\text{PINTA},6})} \quad (45)$$

Korjatulle keskimääräiselle elinajalle voidaan kirjoittaa myös lauseke

$$\bar{\tau}_{\text{korj}} = (1 - I_{\text{PINTA},6} - I_{\text{Ni,korj}}) \tau_b + I_{\text{Ni,korj}} \tau_{\text{Ni}} + I_{\text{PINTA},6} \tau_{\text{PINTA}} \quad (46)$$

Kaavasta (46) voidaan ratkaista korjattu nikkelikalvossa annihiloituneiden positronien osuus, eli

$$I_{Ni, korj} = \frac{\bar{\tau}_{korj}^{-(1-I_{PINTA,6})\tau_b - I_{PINTA,6}} \tau_{PINTA}}{\tau_{Ni} - \tau_b} \quad (47)$$

Intensiteetit $I_{Ni, korj}$ on piirretty kuvaan 14 Ni-kalvon paksuuden funktiona. Kuvaan on piirretty myös semiempiirisen kaavan (44) /34/ suorat raudan ja niobin tapauksissa. Lisäksi samassa kuvassa on Na-22-lähteestä emittoituvien positronien pysähtymistodennäköisyyttä nikkeliin kuvaava käyrä. Se on saatu laskemalla ensin positronien massavaikutusala kaavalla (3), eli $\Sigma_m = 1/Rd = 41,03 \text{ cm}^2/\text{g} = 1/24,37 \text{ mg/cm}^2$. Positronien pysähtymistodennäköisyys nikkelikerrokseen (paksuus $S [\text{mg/cm}^2]$) on yhtä kuin todennäköisyys, etteivät positronit läpäise S:n paksuista nikkelikerrosta, eli

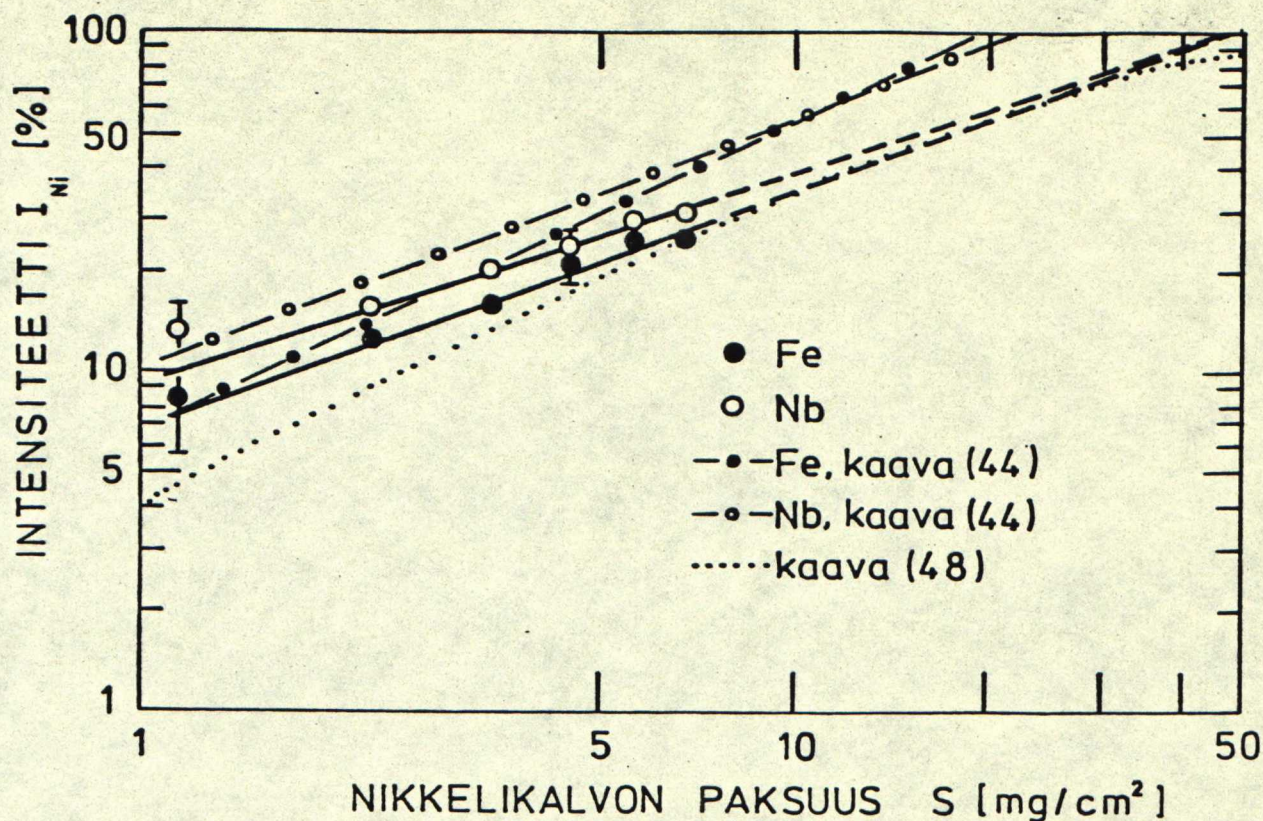
$$I_{Ni} = 1 - e^{-\Sigma_m S} \quad (48)$$

Kaava (48) ei ota huomioon näytteiden pinnasta takaisin nikkelikalvoon siroavia positroneja, joten sen antamat arvot ovat todellisia pienempiä varsinkin pienillä S:n arvoilla.

Kuvasta 14 nähdään, että mitatut pisteet osuvat melko hyvin suorille, jotka leikkaavat toisensa 100 %:n kohdalla, kuten tulee ollakin. Kaavaa (48) vastaava käyrä sopii varsinkin suurilla S:n arvoilla paljon paremmin mitattuihin kuin semiempiirisen kaavan (44) avulla laskettuihin suoriin. Jos mitattuja pisteitä vastaaville suorille oletetaan samanlainen riippuvuus Z:stä ja S:stä kuin kaavassa (44), niin tällöin suoria vastaavaksi yhtälöksi saadaan

$$I_{Ni} = 0,905 Z^{0,619} S^{\frac{1,49}{0,235}} [\%] \quad (49)$$

Intensiteetti I_{Ni} vaihtelee tällöin välillä 4,7 % (Mg) ja 14,8 % (Pb). Muutos aikaisempaan yhtälöön verrattuna (kaavan (44) mukaan 3,8 % ja 21 %) on voimakkain suurilla järjestysluvun arvoilla. Raudalle ja niobille saadaan uudet arvot



Kuva 14. Nikkelikalvossa annihiloituneiden positronien osuudet Ni-kalvon paksuuden funktiona rauta- ja niobimittauksissa. Lisäksi on piirretty semiempiirisen kaavan (44) /34/ suorat raudan ja niobin tapauksissa sekä Na-22-lähteen positronien pysähtymistodennäköisyyttä nikkeliin vastaava käyrä (kaava 48).

7,5 % ja 9,8 %, jotka ovat varsin lähellä kaavan (44) antamia arvoja (7,55 % ja 11,3 %). Sen sijaan esim. kullan tapauksessa intensiteetti putoaa arvosta 20,3 % arvoon 14,5 %, mikä vaikuttaa jo suuresti analysointituloksiin.

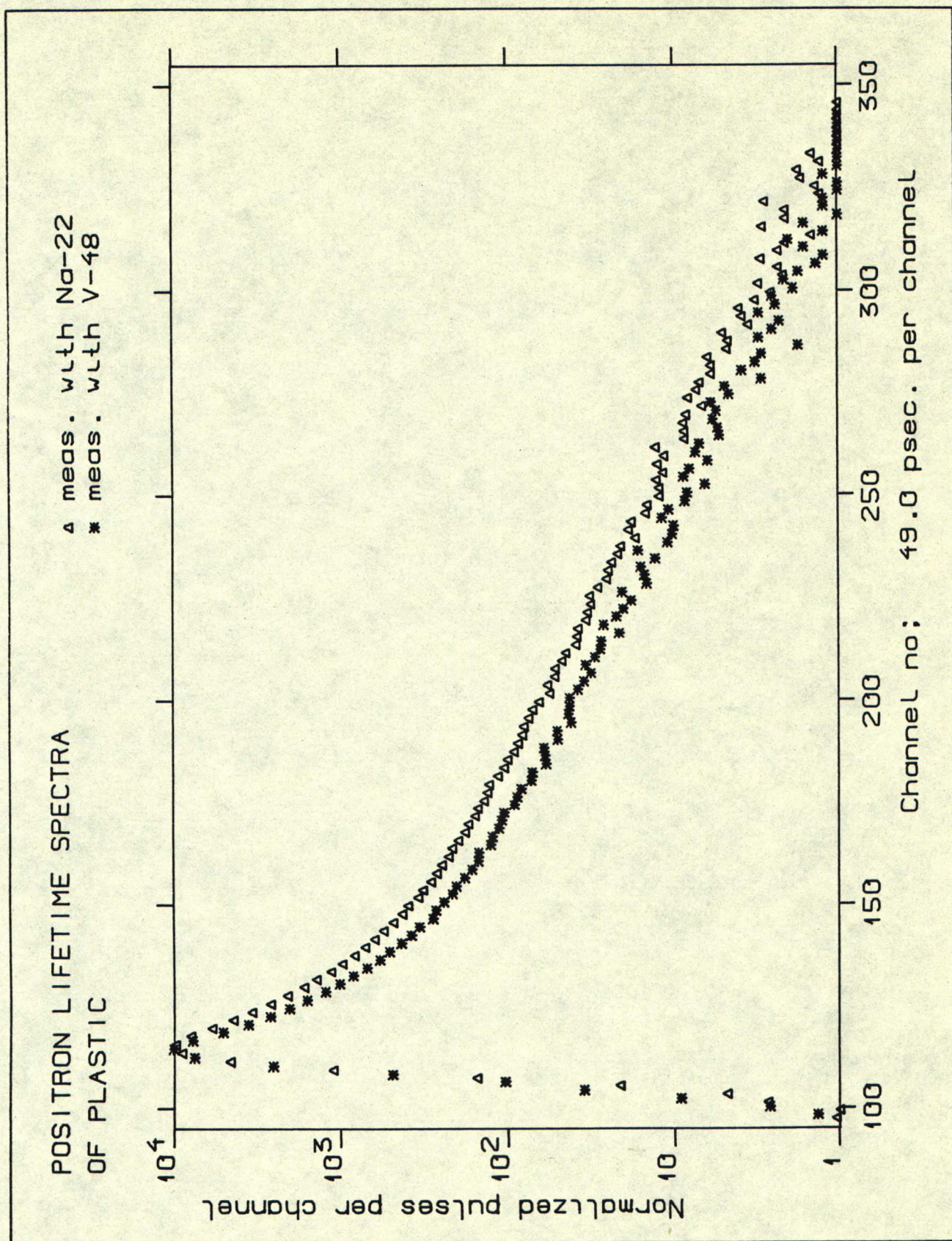
5.4 Titaanikalvolähteen lähdekomponentit

TKK:n fysiikan laboratoriossa on käytetty tämän työn aikana ensimmäistä kertaa positronien elinaikamittauksissa titaanikalvoon ($d \approx 0,85 \text{ mg/cm}^2 \approx 2 \mu\text{m}$) säteilyttämällä

synnytettyä V-48-lähdettä (ks. 5.2.1). Koska V-48:sta emittoituu kaksi start-ydingammaa (0,91 MeV ja 1,31 MeV) samanaikaisesti, vääristyy elinaikaspektri mitattujen start-start-koin-sidenssien vuoksi. Jos jakautumat analysoidaan ottamatta tätä huomioon, saadaan ensimmäiseksi elinajaksi sekä keskimääräiseksi elinajaksi huomattavasti todellisia pienemmät arvot.

V-48-isotoopilla mitattuun positronien elinaikajakautumaan syntyvän resoluutiokomponentin vaikutus nähdään parhaiten kuvasta 15. Siinä Na-22:lla ja V-48:lla mitattujen spektrien huiput on normeerattu samaan pisteeseen, jolloin huomataan, että resoluutiopiikin vuoksi titaanikalvolla mitatun jakautuman pisteet kulkevat selvästi alempana kuin todellisessa spektrissä. Sama ilmiö nähdään myös analyysituloksista. Jos tarkastellaan yksinkertaisuuden vuoksi vain pisimmän elinajan ja vastaavan intensiteetin sekä keskimääräisen elinajan arvoja, niin nikkelikalvolla, lähdevähennysten jälkeen ne ovat $\tau_3 = 1617$ ps, $I_3 = 23,9$ % ja $\bar{\tau} = 636,2$ ps. Kun titaanikalvolla mitattu spektri analysoitiin käyttämällä ainoastaan lähdevähennystä $\tau_{\text{PINTA}} = 400$ ps ja $I_{\text{PINTA}} = 1$ %, saatiin tuloksiksi $\tau_3 = 1561$ ps, $I_3 = 19,3$ % ja $\bar{\tau} = 511,7$ ps, joista ainoastaan elinaika τ_3 on oikeata suuruusluokkaa, mutta I_3 ja $\bar{\tau}$ ovat noin 20 %:a pienempiä kuin oikeat arvot. Tässä kappaleessa pyritään selvittämään, kuinka V-48-lähteen lähdekomponentit määritetään. Toinen komponentti, arvot τ_{PINTA} JA I_{PINTA} , saadaan selville edellisessä kappaleessa (5.3) esitetyllä tavalla. Ne ovat tyypillisesti $\tau_{\text{PINTA}} \approx 400$ ps ja $I_{\text{PINTA}} \approx 1$ %. Itse Ti-kalvossa annihiloituvien positronien osuus voidaan unohtaa kalvon pienen massan ja positronien suuren kineettisen energian vuoksi (ks. 5.2.1).

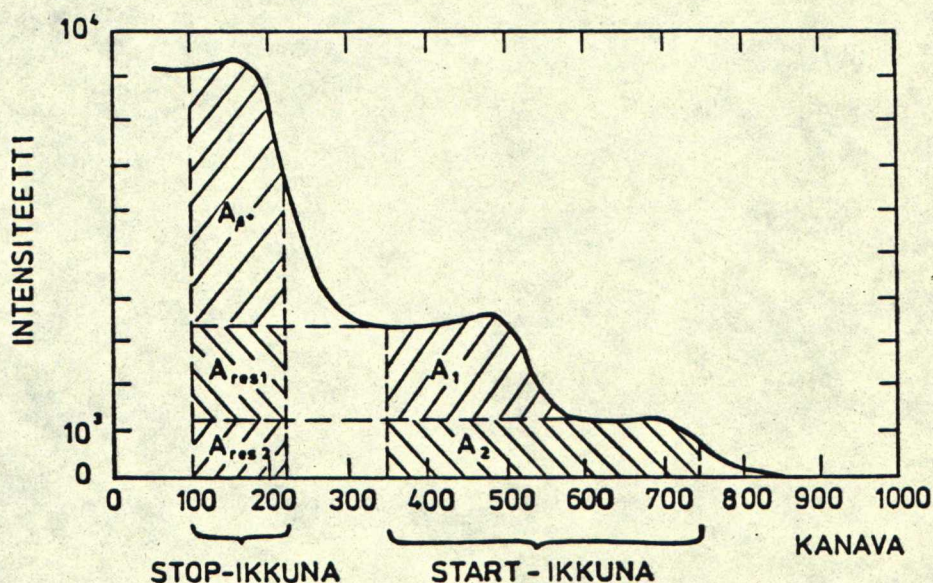
Resoluutiolähdekomponentin elinaika τ_{res} voidaan aluksi arvioida mittaamalla laitteiston resoluutiofunktio Co-60-isotoopin avulla ja laskemalla sen jälkeen spektrin oikeaa reunaa vastaava elinaika. Kun puoliarvoveveys oli 220 ps, saatiin elinajaksi $\tau_{\text{res}} = 55 \pm 5$ ps. On kuitenkin huomattava, että V-48-isotoopin emittoimilla ydingammoilla on hieman



Kuva 15. Positronien elinaikajakautumat muovissa mitattuna
nikkelikalvolla (Δ) ja titaanikalvolla (*).

pienemmät energiat kuin Co-60:n gammoilla (1,17 MeV ja 1,33 MeV), mikä vaikuttaa resoluutiopiikin muotoon ja samalla τ_{res} :n arvoon. Analysoimalla elinaikaspektrejä ei tätä lähdekomponenttia pystytä määrittämään, koska elinaika τ_{res} riippuu erittäin voimakkaasti oletetusta puoliarvovoleveydestä. Elin-aika onkin parasta etsiä kokeilemalla eri arvoja jäljempänä esitettävällä tavalla. Yllä oleva arvio tarjoaa kuitenkin hyvän lähtökohdan.

Intensiteetti I_{res} voidaan arvioida seuraavasti: mitataan ensin V-48-lähteen energiaspektri elinaikadetektorilla. Spektriin merkitään hitaan puolen start- ja stop-energiaikkunoiden paikat kuvan 16 mukaisesti sekä lasketaan kuvassa määritellyt pinta-alat. Mikäli aluksi oletetaan, että start-signaali saadaan 1,31 MeV:n ydingammasta (pinta-ala A_2), niin tällöin MCA:lle pääsee resoluutiopulssi, jos stop-signaali saadaan 0,91 MeV:n ydingammasta (A_{res1}). Tällaisen resoluutiopulssin



Kuva 16. V-48-isotoopin energiaspektri mitattuna elinaikadetektorilla. Kuvaan on merkitty start- ja stop-energiaikkunoiden paikat sekä resoluutiopulssin todennäköisyyden laskemiseen tarvittavat pinta-alat.

todennäköisyys on siten $A_{\text{res1}}/(A_{\beta^+} + A_{\text{res1}})$, joka täytyy vielä kertoa 1,31 MeV:n gammojen osuudella $= A_2/(A_1 + A_2)$. A_{β^+} vastaa annihilaatiogammojen lukumäärää. Jos start-signaali saadaan 0,91 MeV:n gammasta (A_1), päädytään vastaavanlaiseen tulokseen. Näin ollen intensiteetille I_{res} pätee kaava

$$I_{\text{res}} = \frac{A_2}{A_1 + A_2} \cdot \frac{A_{\text{res1}}}{A_{\beta^+} + A_{\text{res1}}} + \frac{A_1}{A_1 + A_2} \cdot \frac{A_{\text{res2}}}{A_{\beta^+} + A_{\text{res2}}} \quad (50)$$

Kuvan 16 mukaan I_{res} riippuu hyvin paljon energiaikkunoiden paikasta ja leveydestä. Kuvaan piirretyillä 50 %:n ikkunoilla intensiteetiksi saadaan kaavalla (50) $I_{\text{res}} = 23,5 \pm 1$ %. Arvo on jälleen vain suuntaa antava ja todellinen suuruus saadaan kokeilemalla.

Positronien elinaikajakautumat mitattiin muovissa sekä V-48- että Na-22-lähteellä, jonka lähdekomponentit tiedettiin tarkasti. V-48:lla mitattu spektri analysoitiin eri lähdekomponenttien (I_{res} ja τ_{res}) arvoilla taulukossa 4 esitetyllä tavalla. Sen jälkeen taulukon arvoja verrattiin Na-22:lla mitattuihin oikeisiin tuloksiin. Näin päädyttiin ratkaisuun $I_{\text{res}} = 27$ % ja $\tau_{\text{res}} = 35$ ps kyseisen muovin tapauksessa. Yleensä ei ole tarpeen suorittaa analyysiä taulukon jokaisessa ruudussa, vaan ensin kannattaa analysoida spektri vain muutamissa kohdissa eri puolilla taulukkoa. Sen jälkeen voidaan jo arvioida oikeiden I_{res} - ja τ_{res} -arvojen suuruudet. Tässä työssä mitattiin kaikki elektronisäteilytetyt rautanäytteet ja osa niobinäytteistä V-48-lähteellä. Mittausten aikana suoritettiin ajoittain referenssimittauksia myös Na-22:lla, jolloin voitiin tarkistaa, että lähdevähennykset pysyivät kohdallaan. Ennen rautamittauksia elinaikalaitteiston energiaikkunat viritettiin uudelleen, mistä syystä saatiin hieman eri lähdekomponentti kuin muovin tapauksissa, eli $I_{\text{res}} = 24$ % ja $\tau_{\text{res}} = 35$ ps. Verrattuna edellä laskettuihin arvoihin ($I_{\text{res}} \sim 23,5$ %, $\tau_{\text{res}} \sim 55$ ps) analysoimalla määritetyt lähdeparametrit ovat lähes samansuuruisia.

Taulukko 4. V-48-lähteellä muovissa mitatun elinaikajakautuman analysointitulokset: τ_3/I_3 [ps/%] sekä $\bar{\tau}$ eri lähdekomponentin (I_{res} , τ_{res}) arvoilla. Toinen lähdekomponentti pidettiin vakiona eli $\tau_{PINTA} = 400$ ps ja $I_{PINTA} = 1$ %. Ni-kalvolla mitatut "oikeat" arvot olivat $\tau_3 = 1617$ ps, $I_3 = 23,9$ % ja $\bar{\tau} = 636,2$ ps.

τ_{res} I_{res}	25 ps	30 ps	35 ps	40 ps	45 ps
19 %	1575/23,2 589,9	1589/22,8 596,4	1604/22,4 601,8	1618/22,0 606,4	1631/21,7 610,3
21 %	1574/23,7 597,0	1594/23,2 604,9	1615/22,5 611,4	1637/21,9 616,7	1658/21,2 621,2
23 %	1569/24,3 602,9	1595/23,6 612,8	1625/22,7 620,3	1654/21,8 626,4	1682/20,8 631,3
25 %	1558/25,1 606,2	1592/24,2 614,9	1630/23,0 628,5	1667/31,8 635,3	1701/20,6 640,8
27 %	1533/26,1 593,3	1581/25,0 624,7	1629/23,6 636,0	1674/22,0 643,6	1714/20,5 649,8
29 %	1542/26,3 598,4	1537/26,7 607,1	1621/24,3 642,4	1674/22,5 651,3	1721/20,6 658,2
31 %	1548/26,5 602,0	1543/27,0 612,8	1541/27,2 620,3	1668/23,2 658,3	1721/21,1 666,1

Osassa Nb-mittauksia käytettiin myös V-48-lähdettä. Resoluutiolähdekomponentti laskettiin samoin kuin muovin tapauksessa ja tuloksiksi saatiin $\tau_{res} = 50$ ps ja $I_{res} = 25,5$ %. Elinaika (τ_{res}) oli tässä tapauksessa huomattavasti suurempi kuin rautamittausten aikana. Se johtui ilmeisesti siitä, että toiseen elinaikadetektoriin jouduttiin vaihtamaan huonolaatuisempi valomonistinputki, joka sitten levitti resoluutiopiikkiä alaosaan. Puoliarvovoleveydeksi saatiin kuitenkin lähes sama arvo kuin aikaisemmin.

6 NÄYTTEIDEN VALMISTUS JA ISOKRONISET LÄMPÖKÄSITTELYT

6.1 Näytteiden valmistus

Luettelo mitatuista näytteistä on liitteenä 1. Siinä on esitetty näytteiden koostumukset, näytteiden saamat säteilytysannokset, mittauksissa käytetyt positronilähteet ja elin-aikalaitteiston resoluutio mittaushetkellä.

Näytteet A-E eli rautanäytteet valmistettiin Grenoblessa (Section de Physique du Solide, Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, France). Aluksi valmistettiin erittäin puhdas ($C_C < 5$ ppm) rautatanko vyöhykesulatusmenetelmällä. Sen jälkeen lisättiin hiili sulattamalla induktiouunissa heliumsuojakaasussa rautatanko puhtaan hiilen kanssa. Sitten se kylmävalssattiin ja siitä leikattiin positronimittauksia varten $6 \times 6 \times 0,3 \text{ mm}^3$:n kokoiset näytteet. Ne toivutettiin 1020 K:n lämpötilassa, mistä ne sammutettiin jääveteen. Lopuksi näytteet kiillotettiin elektrolyyttisesti 240 K:ssä. Hiilikonsentraatiot määritettiin kemiallisesti ja tulokseksi saatiin ~ 50 ppm.

Niobinäyte F on saatu myös Grenoblesta (CEN), mutta sen valmistusmenetelmästä ja puhtaudesta ei ole saatavissa tarkkoja tietoja. Ydintekniikan laboratoriossa tätä näytettä on kuitenkin käytetty jo aikaisemmin kokeiluluonteisessa neutronisäteilytyksessä (Triga-reaktorissa 330 K:ssä), minkä jälkeen suoritetuissa toivutuskäsittelyissä sitä hehkutettiin korkeimmillaan 1030 K:ssä ja ilmeisesti pienessä heliumylipaineessa. Näin ollen on mahdollista, että kyseiseen niobinäytteeseen oli joutunut joitakin kaasumaisia epäpuhtauksia. Tämä selittäisi osaltaan tulosten poikkeamisen muilla Nb-näytteillä saaduista (ks. luku 8).

Näytteet G-J olivat erittäin puhdasta niobia. Materiaali tilattiin Stuttgartista (Max-Planck-Institut für Metallforschung Institut für Physik), missä se oli myös valmistettu.

Epäpuhtauskaasujen ja hiilen poisto suoritettiin kolmella hehkutuksella hyvin alhaisessa tyhjössä: ensimmäinen kaasujen poistohehkutus (20 min, 2170 K, $3 \cdot 10^{-8}$ torr), hiilen poistohehkutus (20 min, 2170 K, $2 \cdot 10^{-6}$ torr) ja toinen kaasujen poistohehkutus (30 min, 2520 K, $3 \cdot 10^{-9}$ torr). Lopuksi niobin pintaan muodostettiin suojaava oksidikerros $5 \cdot 10^{-5}$ torr:n O_2 -paineessa (10 min), ennen kuin materiaali päästettiin ilmanpaineeseen. Valmistaja ilmoitti epäpuhtausien määräksi alle 2 ppm. Niobi toimitettiin ohuena (13 μ m) nauhana, josta leikattiin $6 \times 7 \times 0,013 \text{ mm}^3$ -kokoisia paloja positronimittauksia varten. Ennen säteilytyksiä mitattiin positronien elinajat näytteissä, jotta voitiin varmistua, ettei leikkauksen yhteydessä syntynyt hilavirheitä. Spektrit havaittiin yksieksponenttisiksi ($\tau_1 = 122 \text{ ps}$), joten positronit eivät löytäneet muokkausvirheitä. Tämä selittyy sillä, että niitä syntyi ainoastaan näytteiden reunoille, kun taas positronilähde sijoitettiin keskelle näytettä.

Ennen säteilytystä näytteelle J suoritettiin vedytys hehkuttamalla sitä 500 K:n lämpötilassa ja 0,5 bar:n H_2 -ylipaineessa puoli tuntia. Vedytys tapahtui kvartsiputkiuunissa, johon pumpattiin tyhjö (10^{-2} torr), ennen kuin se täytettiin puhtaalla vetykaasulla (99,999 % H_2).

6.2 Näytteiden säteilytykset

Elektronisäteilytykset rautanäytteille (A-E) ja niobinäytteelle (H) suoritettiin Grenoblessa. Van de Graaff-kiihdyttimen 3 MeV:n elektronit suunnattiin nestevedyssä (30 K) olleisiin näytteisiin, jolloin syntyneet Frenkelin parit "jäättyivät" paikoilleen. Säteilytyksen jälkeen näytteet kuljetettiin nestetypessä (77 K) Suomeen mittauksia varten. Rautanäytteitä säteilytettiin eripituisia aikoja erisuuruisten vakanssikonsentraatioiden saavuttamiseksi ja toipumavaiheiden annosriippuvuuden selvittämiseksi. Liitteessä 1 esitetyt rautanäytteiden säteilytysannokset on jouduttu

määrittämään positronimittausten perusteella (ks. esim. keskimääräiset elinajat kuvat 19 ja 22), koska määrittäminen elektronivirran ($\sim 10 \dots 20 \mu\text{A}$) ja säteilytysajan perusteella epäonnistui ilmeisesti elektronivuon epähomogeenisuuden vuoksi. Sen sijaan niobinäytteen (H) säteilytysannos on saatu Grenoblesta, missä se määritettiin välittömästi niobinäytteiden taakse sijoitetun rautalangan resistiivisyyksimuutoksen perusteella.

Niobinäytteiden F ja G neutronisäteilytykset suoritettiin Otaniemessä VTT:n Triga-tutkimusreaktorin säteilytyskryostaatissa nestetyypin lämpötilassa [35, 36]. Nopeiden neutronien vuo ($E_n > 10 \text{ keV}$) säteilytyspaikassa oli $3,5 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ s}$ reaktorin tehon ollessa 250 kW. Näytteiden F ja G säteilytysajat olivat 16 h ja 32 h, jolloin saatiin säteilytysannoksiksi $2 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$ ja $4 \cdot 10^{17} \text{ n/cm}^2$. Näytteet I ja J säteilytettiin samanaikaisesti säteilytysajan ollessa myös 32 h.

6.3 Isokroniset lämpökäsittelyt

Toivutuskäsittelyt tehtiin yleensä 20 K:n välein annetuilla 30 minuutin pituisilla lämpöpulsseilla, joiden jälkeen positronimittaukset suoritettiin tyhjöissä ($\sim 10^{-2} \text{ torr}$) nestetyypin lämpötilassa. Kaikki lämpöpulssit annettiin puhtaassa heliumatmosfäärissä (99,999 % He $\sim 0,5 \text{ bar}$). Alueella 80...320 K:ä lämpöpulssit annettiin elinaikalaitteiston yhteyteen rakennetut mittauskryostaatin uunilla [19/], jonka lämpötilaa pidettiin vakiona Artronics-säätörillä (malli 5301-E). Välillä 320...460 K:ä lämpökäsittelyt tehtiin Heraeus-lämpökaapissa ja yli 460 K:n pulssit annettiin Heraeus-kvartsiputkiuunissa (2,5 kW), jonka lämpötilaa säädettiin Eurotherm-säätörillä. Näytteiden lämpötilaa mitattiin pulslien aikana termoelementillä (chromel-alumel tai Pt-Pt(10% Rh)), jonka termojännitettä seurattiin digitaali-volttimittarilla ja piirturilla. Lämpötilan stabiilisuus pulssien aikana

oli noin ± 1 K.

Kuten mainittiin, positronien elinaika- ja Doppler-mittaukset suoritettiin näytteiden ollessa nestetyypen lämpötilassa. Näiden lisäksi suoritettiin yli 300 K:n lämpökäsittelyn jälkeen muutamia vertailevia mittauksia huoneenlämpötilassa, joiden perusteella voitiin arvioida positronien ominaisloukuuntumisnopeuden vakanssikertymiin riippuvuutta lämpötilasta.

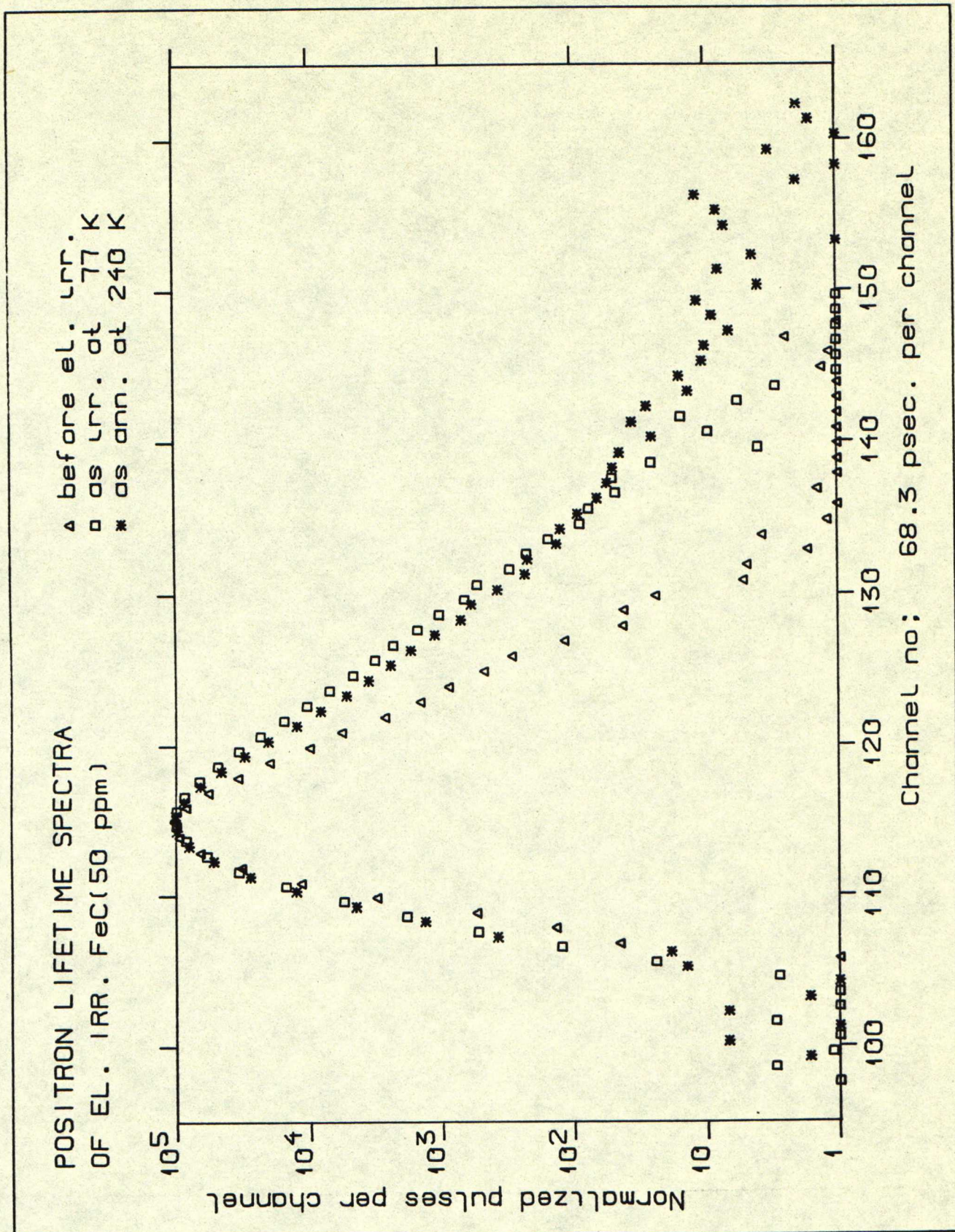
7. RAUTANÄYTTEIDEN MITTAUSTULOKSET

7.1 Positronien elinajat ja Doppler-tulokset

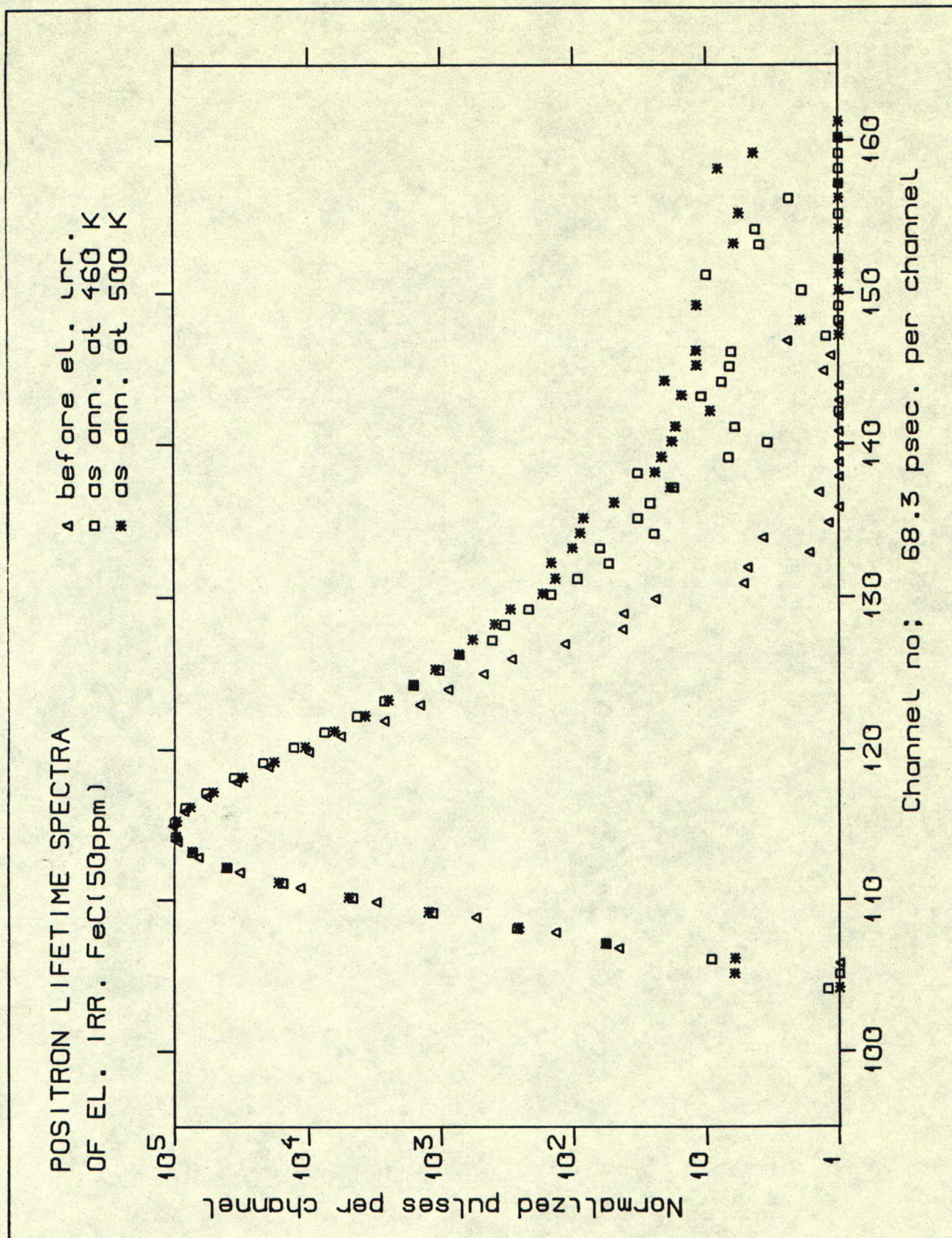
Rautanäytteistä kahden näytteen (A ja D) toipumakäyrät mitattiin nestetyypen lämpötilasta alkaen. Muut näytteet mitattiin ainoastaan 300 K:stä ylöspäin. Positronien elinaikajakautumat ja Doppler-spektrit analysoitiin kohdassa 4.3 esitetyllä tavalla. Elinaikaspektreistä vähennettiin tausta ja lähdekomponentit (ks. 5.3 ja 5.4) ennen analysointia. Kuviin 17 ja 18 on piirretty näytteessä D ($3 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) mitattuja elinaikajakautumia. Molemmissa kuvissa on vertailun vuoksi positronien elinaikaspekttri mitattuna virheettömässä rautanäytteessä ennen säteilytystä ($\tau_f = 110 \text{ ps}$). Kuvan 17 kaksi muuta spektriä on mitattu heti säteilytyksen jälkeen 77 K:ssä ($\tau_v = 170 \text{ ps}$) ja toinen 240 K:n lämpöpulssin jälkeen. Kuvassa 18 esitetyt spektrit on toivutettu 460 K:n ja 500 K:n lämpötiloissa.

Positronien elinaikajakautumien analysointituloksista saadut keskimääräiset elinajat sekä Doppler-mittausten S-parametrit ovat kuvissa 19 (näytteet A ja D) ja 22 (näytteet B, C ja E) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. Näytteen D S-parametreja ei mitattu lainkaan, koska laitteisto oli muussa käytössä elinaikamittauksia tehtäessä. Näytteille A, B ja E tehtiin muutamia mittauksia myös huoneenlämpötilassa; tulokset on esitetty liitteessä 2.

Positronien elinajat τ_1 ja τ_2 sekä intensiteetit I_2 isokronisen lämpökäsittelyn funktiona on esitetty kuvissa 20, 21 ja



Kuva 17. Positronien elinaikajakautumia elektronisäteilyte-
tyssä raudassa (Fe + 50 ppm C, näyte D,
 $3 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$).



Kuva 18. Positronien elinaikajakautumia elektronisäteilyte-
tyssä raudassa (Fe + 50 ppm C, näyte D,
 $3 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$).

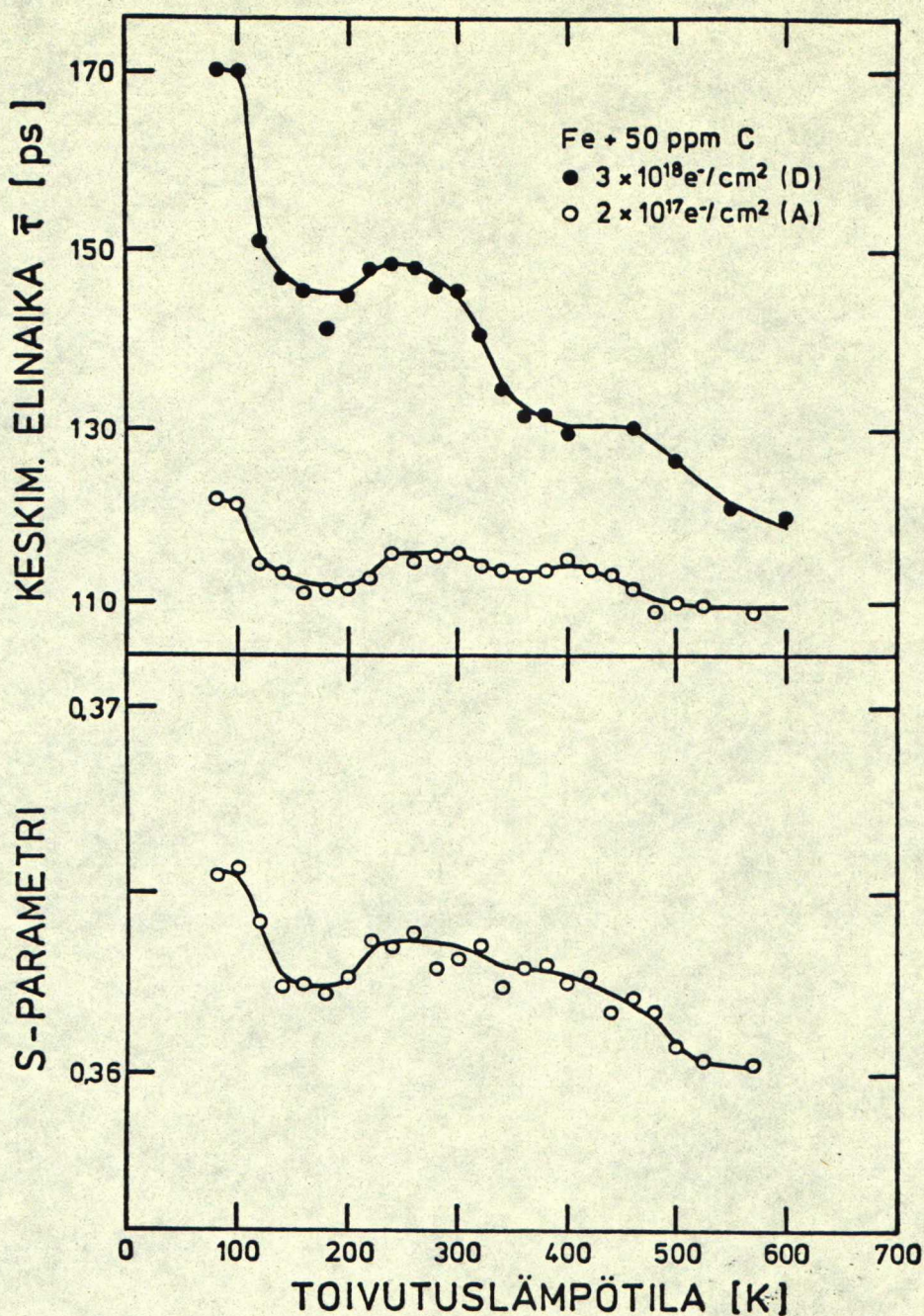
23-25. Kaikki mittaustulokset analysoitiin ensin kahdella vapaalla elinaikakomponentilla. Tällöin näytteiden A ja D tulokset välillä 80-200 K sisälsivät elinajan $\tau_2 = 170 \pm 10$ ps. Jotta intensiteetti I_2 ja τ_1 olisi saatu pienemmällä hajonnalla, suoritettiin lopullinen analysointi kiinnittämällä elinajaksi 170 ps kyseisellä lämpötilavälillä (ks. kuvat 20 ja 21). Intensiteetin I_2 arvot 240 K:n yläpuolella ovat useimmissa tapauksissa jopa alle 5 %. Tästä syystä analysoitaessa kahdella vapaalla komponentilla analysointiohjelma ei kyennyt löytämään pitempää elinaikaa tarkasti ($\sim \pm 50$ ps), jolloin myös I_2 :n hajonnat olivat hyvin suuria. Seuraavaksi yritettiin analyysiä, missä kiinnitettiin τ_2 :ksi vapaan sovituksen antamien elinaikojen keskiarvo yli 240 K:n toivutuslämpötiloissa. Tällöin tulo $I_2\tau_2$ pysyi lähes samana kuin vapaassa sovituksessakin. Myöskään parametrit τ_1 ja $\bar{\tau}$ eivät muuttuneet kovin paljon ($\sim \pm 1$ ps), joten tämä analysointitapa voitiin hyväksyä. Intensiteetin I_2 arvot saatiin täten paljon pienemmällä hajonnalla, jolloin sen muutoksista voidaan myös tehdä joitakin päätelmiä, vaikka itse arvot ovatkin hyvin pieniä.

Kuviin 20, 21 ja 23-25 elinajan τ_1 yhteyteen on piirretty katkoviivat, jotka on laskettu kaavan (15) avulla (ks. 3.2.1). Ne vastaavat τ_1 :n arvoja, jos näytteessä olisi vain yhden-tyyppisiä defektejä (I_2, τ_2). Kun katkoviiva kulkee mitatun τ_1 :n alapuolella, voidaan päätellä, että näyte sisältää myös muita hilavirheitä kuin niitä, joita mitattu elinaika τ_2 ja intensiteetti I_2 vastaavat. Näin voidaan myös heti nähdä, miten hilavirhekonsentraatiot on laskettava. Jos katkoviiva yhtyy mitattuun τ_1 :n käyrään, lasketaan konsentraatiot kaavalla (18). Muulloin käytetään kaavoja (31) ja (32) (ks. 3.2.2).

7.2 Kokeellisten tulosten tulkinta

Tarkastellaan ensin näytteitä A ($2 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) ja D ($3 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$), joiden toipumakäyrät mitattiin 77 K:stä lähtien. Toipumavaiheiden kuvaus perustuu kohdassa 2.3 esitettyyn vakanssimalliin. Ensimmäiseksi voidaan tarkastella kuvia 17 ja 18, joissa on esitetty näytteessä D mitattuja spektrejä eräiden toivutuslämpötilojen jälkeen. Heti säteilytyksen jälkeen 77 K:ssä mitattu spektri on selvästi yksieksponenttinen elinajalla 170 ps, joten näyte sisältää niin paljon elektronien synnyttämiä vakansseja, että kaikki positronit loukkuuntuvat niihin. Kun näytettä on toivutettu 240 K:ssä, spektriin on ilmestynyt hyvin erottuva, huomattavasti vakanssielinaikaa pitempi komponentti ($\sim 300 \text{ ps}$). Se johtuu vakanssien migraation synnyttämistä klustereista 220 K:n yläpuolella (vrt. kohta 3.3). Kuvasta 18 nähdään näiden vakanssikertymien olevan jäljellä vielä 460 K:n toivuksenkin jälkeen. Samasta kuvasta huomataan kuitenkin yllättävä kertymien määrän kasvu siirryttäessä 460 K:stä 500 K:iin, vaikka aikaisemmin mitatun elektronisäteilytetyn puhtaan raudan ($< 5 \text{ ppm C}$) vakanssikertymien määrän havaittiin päinvastoin pienenevän voimakkaasti tällä lämpötila-alueella /37/. Juuri tämän toipumavaiheen selvittämiseksi ovattässä työssä tehdyt rautahiilimittaukset lähinnä tarkoitetut.

Positronien keskimääräiset elinajat näytteissä A ja D sekä Doppler-mittausten S-parametrit näytteen A osalta käyttäytyvät aivan samalla tavalla isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (kuva 19). Niiden muutoksista voidaan helposti erottaa eri toipumavaiheet. Ensimmäinen, hyvin voimakas toipuminen tapahtuu 120 K:n lämpötilassa, missä keskimääräinen elinaika pienenee, koska vakanssien määrä pienenee välisija-atomien migraation takia (I_E -vaihe). II-vaiheen aikana välillä 120 K - 200 K ei tapahdu sellaisia muutoksia, jotka vaikuttaisivat positronien elinaikoihin. II-vaihe liitetäänkin nimenomaan välisija-atomien muodostamien kertymien kasvuun.

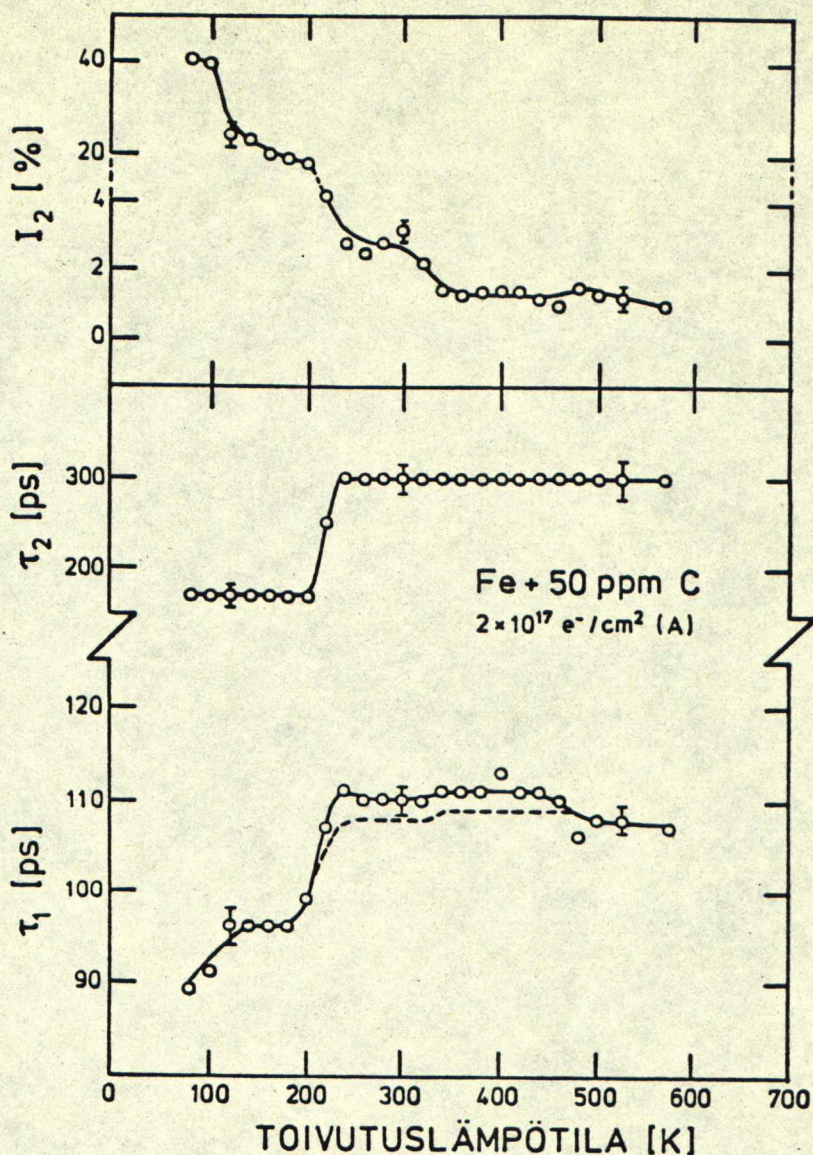


Kuva 19. Positronien keskimääräiset elinajat ja Doppler-mittausten S-parametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näytteet A ja D).

Sen sijaan vakanssien alkaessa liikkua III-vaiheessa 220 K:ssä käyrät nousevat huomattavasti vakanssikertymien muodostuessa. välillä 240 K - 300 K ei nähdä mitään muutoksia, vaan

seuraava eli IV-vaihe noin 340 K:ssä johtuu hiiliatomien migraatiosta, jolloin ne kertyvät suuriksi hiilikertymiksi. Tällaiset klusterit syntyvät energeettisesti edullisimpiin kohtiin kiteessä, eli juuri mikroaukkojen sekä mahdollisten vakanssien ympärille. Siten positronien loukkuuntuminen kyseisiin defekteihin vaikeutuu ja suurempi osa positroneista kuin ennen hiilivaihetta annihiloituu bulkissa, mistä syystä keskimääräinen elinaika pienenee. Näytteen lopullinen toipuminen tapahtuu V-vaiheessa 500 K:n yläpuolella. On huomattava, että keskimääräisessä elinajassa ei havaita kuvassa 18 näkyvää vakanssikertymien määrän kasvua, vaan päinvastoin $\bar{\tau}$ pienenee siirryttäessä 460 K:stä 500 K:iin. Se johtuu samanaikaisesta, ensimmäisen elinajan voimakkaasta pienenemisestä (ks. kuva 21). Siten keskimääräisen elinajan toipumista seuraamalla ei välillä 460 K...500 K saada oikeata kuvaa tapahtumista, vaan on seurattava analysoitujen elinaikojen ja intensiteettien käyttäytymistä.

Kuvissa 20 ja 21 on esitetty näytteissä A ja D mitatut positronien elinajat τ_1 ja τ_2 sekä intensiteetti I_2 . Elinaika τ_2 käyttäytyy molemmissa tapauksissa samalla tavalla. Välillä 77 K - 200 K se vastaa elinaikaa raudan vakanssissa ($\tau_v = 170$ ps). Kun vakanssit tulevat liikkuviksi 200 K:n yläpuolella, ne muodostavat kertymiä, joissa elinaika on puolestaan noin 300 ps. Tämä elinaika pysyy keskimäärin vakiona koko lopun toiputuskäsittelyn ajan. Spektrit onkin analysoitu kiinnittämällä elinajaksi 170 ps välillä 77 K - 200 K ja 300 ps 240 K:n yläpuolella (ks. 7.1). Transitiovaiheessa 220 K:ssä on esitetty kahden vapaan elinaikakomponentin sovituksen tulos, koska siinä ei kummankaan elinajan kiinnitys onnistunut. Kun tarkastellaan τ_1 :n ja I_2 :n muutoksia, huomataan niiden olevan molemmissa kuvissa lähes samanlaiset. Näytteen A tapauksessa esim. I_2 :n arvot ovat ainoastaan huomattavasti pienempiä kuin näytteen D kohdalla. Tämä johtuu yli kymmenkertaisesta erosta säteilytysannoksissa. Esim. heti säteilytyksen jälkeen mitattuna vain 40 % positroneista loukkuuntui näytteen A vakansseihin, kun taas näytteestä D



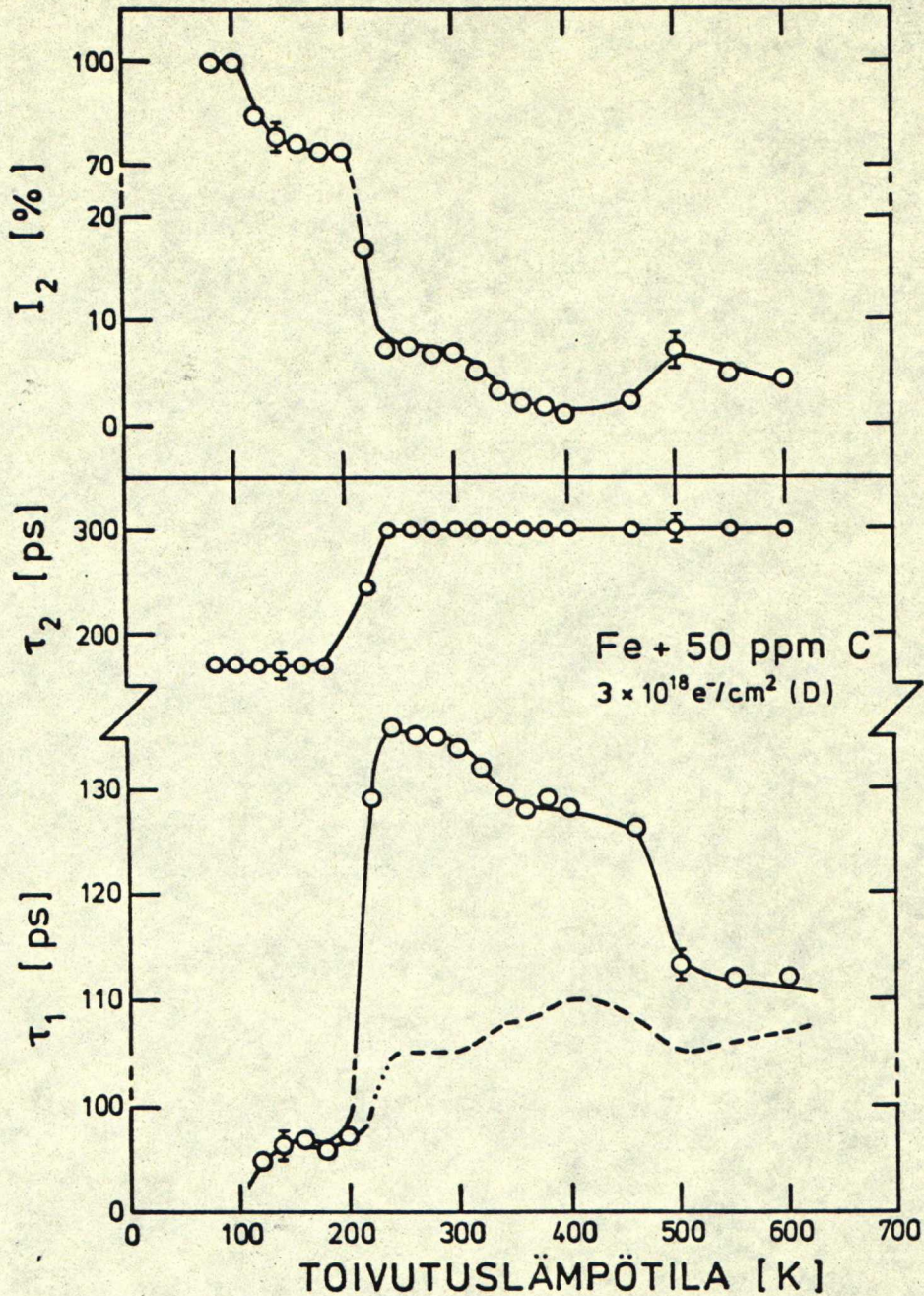
Kuva 20. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näyte A).

loukkuuntuminen oli 100%:nen. Se näkyi myös kuvassa 19 keskimääräisten elinaikojen erona 77 K:ssä.

Koska muutokset näytteen A kohdalla ovat hyvin pieniä, tarkastellaan seuraavassa ainoastaan näytteen D mittaustuloksia (kuva 21). Näytteessä on 100 K:n alapuolella vakansseja niin runsaasti, että kaikki positronit loukkuuntuvat niihin

ennen annihiloitumisista ($\tau_2 = 170 \text{ ps} = \tau_v$). I_E -vaiheessa 120 K:ssä rautavälisija-atomien migraatio "syö" vakansseja, minkä jälkeen 200 K:iin saakka ainoastaan noin 75 % positroneista loukkuuntuu vakansseihin. Samalla saadaan välillä 120 K - 200 K τ_1 :lle arvot, jotka sopivat hyvin yhteen kaavan (15) kanssa (katkoviiva yhtyy mittaustuloksiin). Siten näytteessä on 200 K:n alapuolella vain yhdentyyppisiä defektejä (vakansseja). Vakanssien migraatiovaiheessa 220 K:ssä intensiteetti I_2 pienenee erittäin voimakkaasti (75 % \rightarrow 7,5 %) vakanssien joko poistuessa näytteestä tai kertyessä klustereiksi. Samalla kun elinaika τ_2 kasvaa kertymiä vastaavaksi 300 ps:ksi, myös elinaika τ_1 kasvaa arvoon 135 ps, mikä on jopa 30 ps suurempi kuin kaavan (15) antama arvo vastaavilla τ_2 :n ja I_2 :n arvoilla. Näytteessä on siten 200 K:n yläpuolella myös muita virheitä kuin vakanssikertymiä.

Laboratoriossa on aikaisemmin mitattu toipumakäyrät elektronisäteilytetyille rautanäytteille, joissa toisessa oli 5 ppm ja toisessa 750 ppm hiiltä /37/. Tällöin saatiin τ_1 :n arvoiksi välillä 240 K - 300 K vastaavasti edellisten hiilimäärien tapauksessa 120 ps ja 160 ps. Tästä voidaan päätellä, että syntynyt toinen defektityyppi johtuu nimenomaan hiilen vaikutuksesta. Koska hiili liikkuu vasta 300 K:n yläpuolella ja koska positronien elinaika defektissä näyttää saturoituvan 160 ps:iin eli lähelle vakanssielinaikaa, niin ainoa mahdollisuus on, että hiiliatomit tarttuvat liikkuviin vakansseihin ja syntyy stabiileja hiilivakanssipareja. Parin rakenne on hyvin epäsymmetrinen hiiliatomin sijoittuessa melko kauaksi vakanssin keskuksesta /38/. Hiili ei siten estä positronien loukkuuntumista vakanssiin, mutta se luonnollisesti pienentää hieman positronien elinaikaa verrattuna puhtaisiin vakansseihin. Parin elinajaksi voidaankin ottaa 750 ppm:a hiiltä sisältäneen raudan mittaustuloksista arvo 160 ps. Hiiliatomin ympärille voi tietysti syntyä myös kahdesta tai useammasta vakanssista koostuva klusteri. Taulukosta 1 nähdään, että positronien elinaika 6 - 9 vakanssia sisältävässä kertymässä on keskimäärin 300 ps. Yksi hiiliatomi ei pysty pienentämään



Kuva 21. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näyte D).

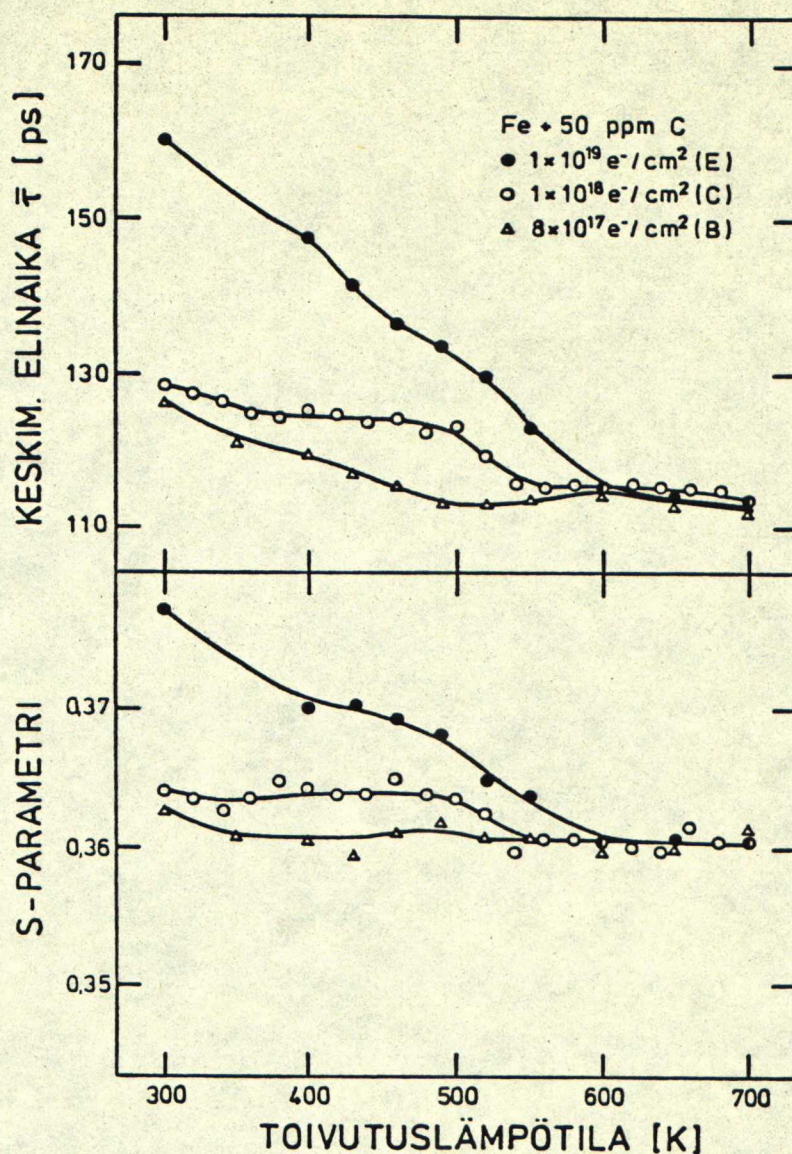
tätä elinaikaa kovin paljon, joten kaikki vakanssikertymät sisältyvät arvoihin I_2 ja τ_2 .

Hiilivaiheessa sekä I_2 :n että τ_1 :n arvot pienenevät alueella 300 K- 340 K. Kuten edellä tämä johtuu siitä, että

hiiliatomit liikkueessaan pyrkivät kertymään energeettisesti edullisimpiin paikkoihin, eli kiteessä juuri vakanssien ja vakanssikertymien ympärille. Positronien loukkuuntuminen kyseisiin aukkoihin vaikeutuu tai saattaa osaan niistä estyä täysin, jolloin saadaan kuvan 21 mukainen tulos. Hiili ei pysty kuitenkaan täysin estämään positronien loukkuuntumista hiilivakanssipareihin, koska kuvaan piirretty katkoviiva kulkee edelleen selvästi (~ 20 ps) mittaustulosten alapuolella. Hiilivaiheen jälkeen positroniparametrit pysyvät lähes vakioina 460 K:iin saakka.

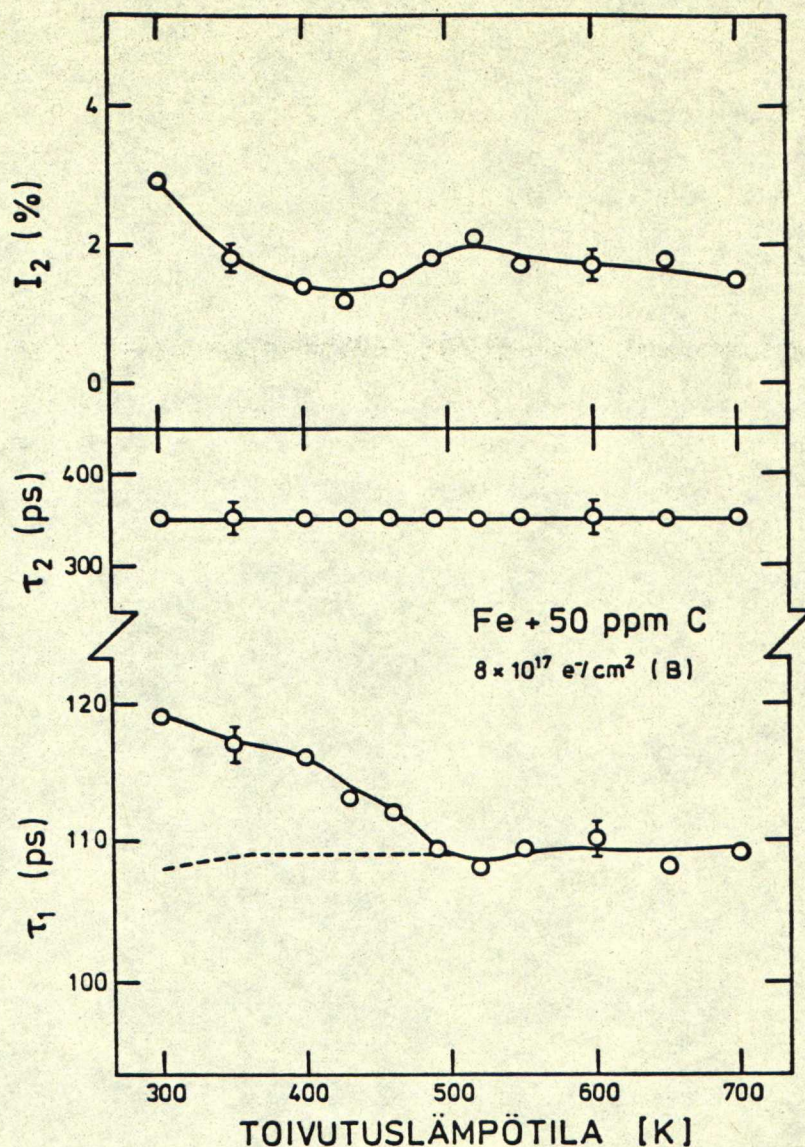
Lämpötilavälillä 460 K - 500 K elinaika τ_1 pienenee hyvin jyrkästi ja lähestyy 500 K:n jälkeen kaavan (15) mukaisia arvoja, Ainoa selitys tälle on, että kyseisellä välillä hiilivakanssiparit dissosioituvat, jolloin vakanssit vapautuvat ja poistuvat kiteestä. Kaikki vapautuneet vakanssit eivät kuitenkaan katoa, vaan osa niistä muodostaa kertymiä aivan kuten 220 K:n lämpötilassakin. Tämä näkyy intensiteetin I_2 kasvuna. Sama ilmiö voidaan nähdä myös suoraan kuvan 18 spektreistä. Hiiltä sisältävässä raudassa on siis tavallaan kaksi vakanssivaihetta: toinen 220 K:ssä vapaiden vakanssien lähtiessä liikkeelle ja toinen 480 K:ssä hiiliatomeihin sidottuina olleiden vakanssien päästessä vapaiksi. Molemmissa tapauksissa havaitaan syntyvän vakanssikertymiä. V-vaiheen lopuksi 500 K:n yläpuolella kaikki syntyneet vakanssikertymät dissosioituvat ja näyte rekristallisoituu.

Tarkastellaan seuraavaksi näytteitä B ($8 \cdot 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$), C ($1 \cdot 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) ja E ($1 \cdot 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$), joiden toipumäkäyrät mitattiin vain 300 K:n yläpuolella. Keskimääräiset elinajat ja S-parametrit kuvassa 22 käyttäytyvät aivan samalla tavalla kuin näytteiden A ja D vastaavat arvot isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. Hiilivaihe näkyy välillä 300 K - 340 K ja V-vaiheessa näytteet toipuvat täysin 500 K:n yläpuolella. Käyristä huomataan kuitenkin, että toipuminen jatkuu sitä suurempiin lämpötiloihin, mitä suuremman säteilytysannoksen näyte on saanut. Tämä on tietysti luonnollista, koska suuret annokset synnyttävät suuria hilavirhekonentraatioita, jolloin toipuminen myöskin kestää kauemmin.



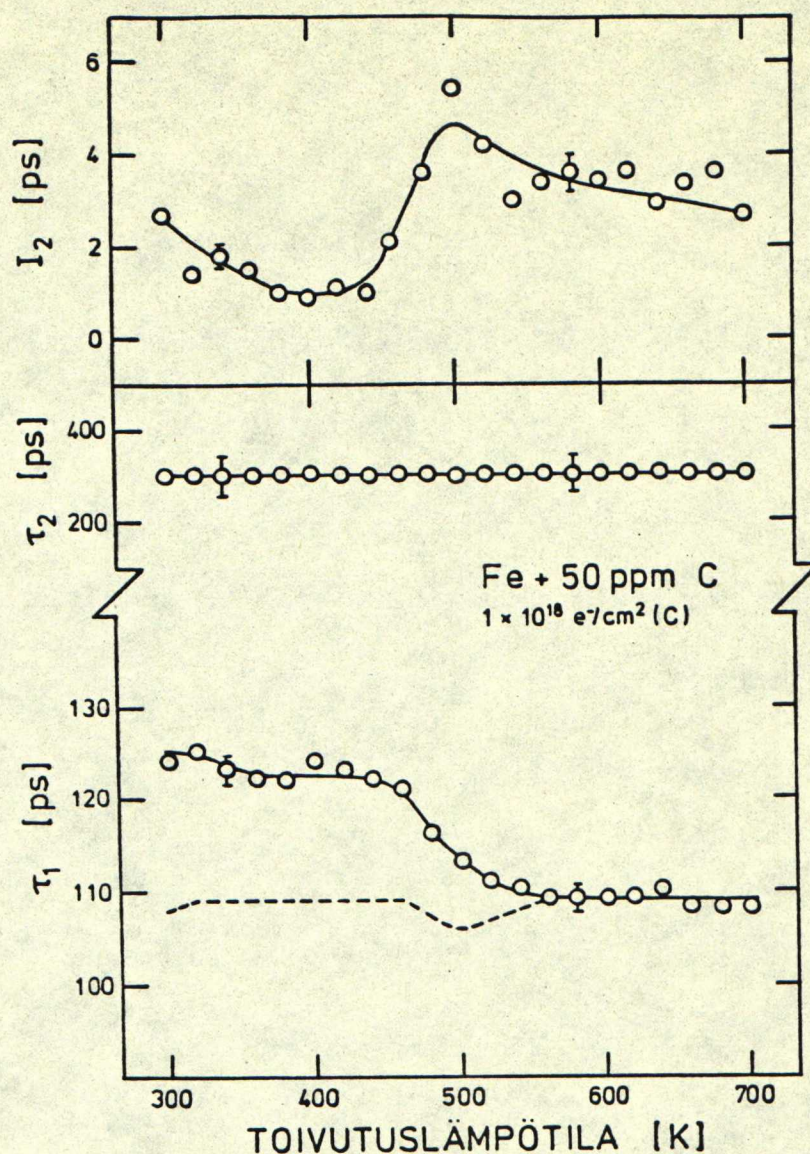
Kuva 22. Positronien keskimääräiset elinajat ja Doppler-mittausten S-parametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näytteet B, C ja E).

Kuvissa 23-25 on esitetty positronien elinajat τ_1 ja τ_2 sekä intensiteetit I_2 näytteissä B, C ja E isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. Analyysissä on kiinnitetty vakanssi-kertymiä vastaavaksi elinajaksi arvot $\tau_2 = 350 \text{ ps}$, 300 ps ja 320 ps vastaavasti kyseisille näytteille edellä esitetyistä syistä (ks. 7.1). Näytteiden B ja C osalta I_2 :n ja τ_1 :n arvo-



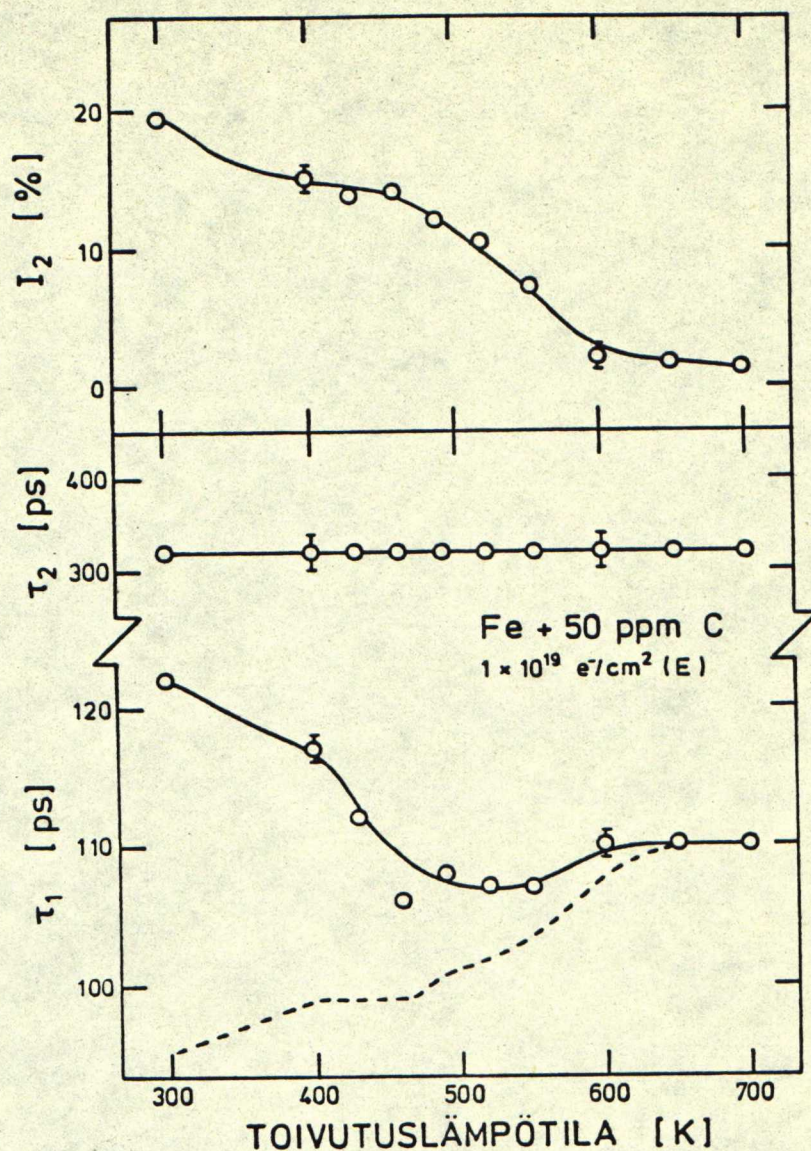
Kuva 23. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näyte B).

jen muutoksille pätee täysin sama, mitä edellä kerrottiin näytteen D yhteydessä 300 K:n yläpuolella. Hiilivaihe välillä 300 K - 340 K on selvästi näkyvissä. Hiilivakanssiparit hajoavat noin 480 K:ssä, jolloin τ_1 lähestyy jyrkästi kaavaa (15) vastaavaa katkoviivaa. Samalla intensiteetti I_2 kasvaa eli muodostuu uusia vakanssikertymiä. Näytteen C tapauksessa I_2 :n kasvu on hyvin voimakas, sillä se kasvaa jopa nelinkertaiseksi siitä, mitä se oli ennen parien dissosiaatiota.



Kuva 24. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näyte C).

Suurimman säteilyannoksen saaneen E-näytteen toipuminen poikkeaa hieman edellisistä. Hiilivaihe erottuu kuten muissakin, mutta τ_1 :n pieneneminen tapahtuu jo 440 K:ssä eli noin 40 K:ä aikaisemmin kuin muissa näytteissä. Myöskään I_2 :n käyrässä ei voida erottaa tämän näytteen tapauksessa selvää kasvua hiilivakanssiparien hajotessa. Tähän ilmiöön on vaikea löytää tyydyttävää ratkaisua. Ilmeisesti se liittyy suuren



Kuva 25. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona (näyte E).

säteilyannoksen synnyttämään korkeaan vakanssikonsentraatioon ennen III-vaihetta. Kun vakanssit alkavat liikkua 220 K:ssä, syntyy luonnollisesti hyvin paljon hiilivakanssipareja. Mutta suuri vakanssikonsentraatio aiheuttaa sen, että valtaosa näistä pareista kerää ympärilleen lisää vakansseja, eli muodostuu klustereita ja parien määrä jää vähäiseksi. Tämä nähdään myös kuvasta 25, missä τ_1 :n arvot ovat melko pieniä.

verrattuna esim. näytteiden C ja D vastaaviin arvoihin. Intensiteetti I_2 on sen sijaan lähes kymmenkertainen. Näistä syistä klusterimäärään verrattuna pienilukuisten parien hajoaminen ja uusien vakanssikertymien syntyminen 440 K:ssä ei paljon vaikuta I_2 :n arvoon. Muissa näytteissä pareja sensijaan oli huomattavasti enemmän verrattuna klusterimäärään kuin E-näytteessä, jolloin myös parien hajoaminen näkyi I_2 :n nousuna. Parien dissosiaation siirtyminen alemmalle lämpötilalle E-näytteessä saattaa johtua siitä, että hiilivaiheessa klusterit vetävät puoleensa suurimman osan vapaina liikkuvista hiiliatomeista. Hiilivakanssiparit koostuvat siten edelleen keskimäärin yhdestä tai kahdesta hiiliatomista ja vakanssista. Muissa näytteissä klustereita on niin vähän, että pareja kohti tuleva keskimääräinen hiilimäärä kasvaa suuremmaksi. Vähemmän hiiltä sisältävien parien voidaan olettaa hajoavan alemmassa lämpötilassa.

7.3 Hilavirhekonsentraatiot

Mitatuista elinajoista ja intensiteeteistä voidaan arvioida vakanssityyppisten hilavirheiden sekä vakanssikertymien konsentraatiot luvussa 3 esitetyillä tavoilla. Mittaustuloksista τ_1 :n arvoja verrataan ensin kaavan (15) antamiin arvoihin. Jos mittaustulokset yhtyvät kuviin 20, 21 ja 23-25 piirrettyihin katkoviivoihin käytetään kaavaa (18) loukkuuntumisnopeuksien laskemiseen (ks. 7.1). Jos katkoviiva jää selvästi τ_1 :n alapuolelle, käytetään kaavoja (31) ja (32). Lopuksi lasketaan konsentraatiot kaavojen (11) ja (19) avulla.

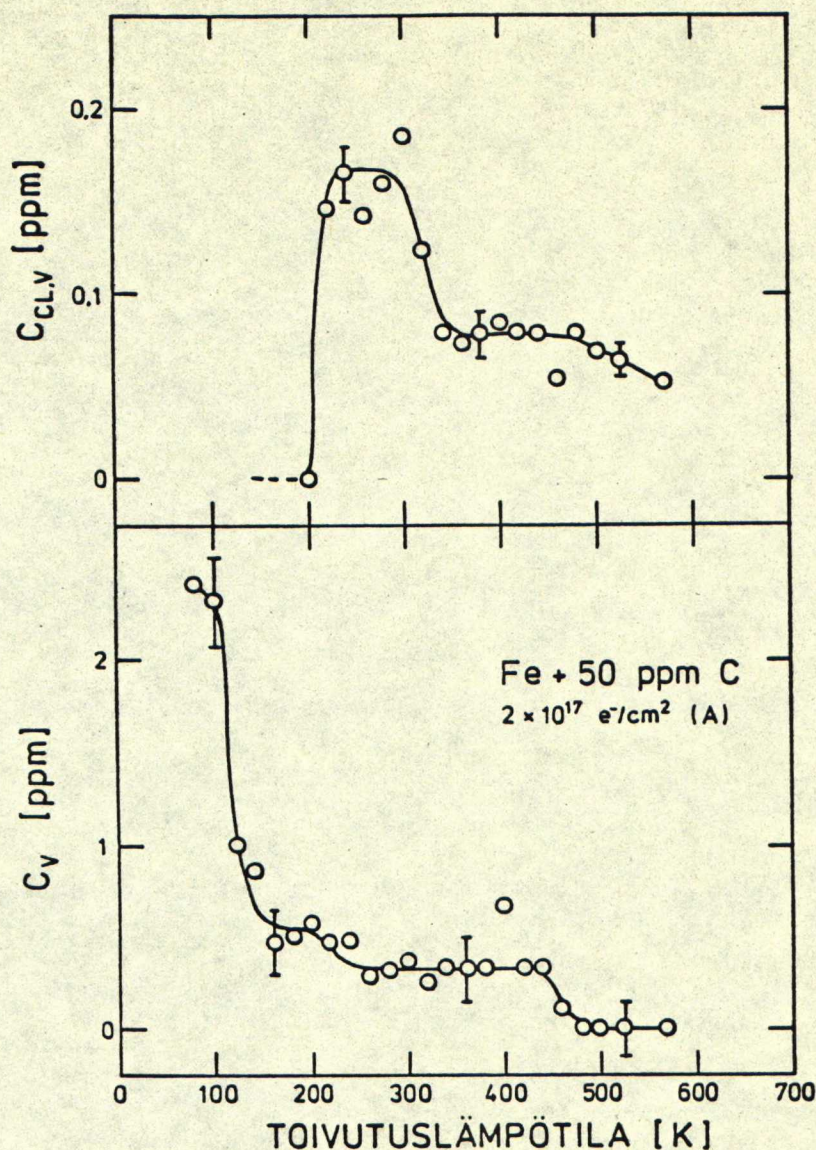
Edellä mainittuja kaavoja käytettäessä positronien elinajaksi virheettömässä raudassa sijoitetaan $\tau_f = 110$ ps. Vakansseille käytetään elinaikaa $\tau_v = 170$ ps alle 220 K:n lämpötiloissa ja hiilivakanssipareille 220 K:stä ylöspäin arvoa 160 ps /37/. Muut arvot saadaankin analysointituloksista.

Laskettaessa virheiden konsentraatioita kaavoista (11) ja (19) on tiedettävä ominaisloukkuuntumisnopeudet vakansseihin, hiilivakanssipareihin sekä vakanssikertymiin (v_v , v_{cv} , v_{cl}). A. Vehanen on väitöskirjassaan laskenut elinaika- ja resistiivisyysmittausten perusteella ominaisloukkuuntumisnopeudeksi raudan vakansseihin arvon $v_v = 1,1 \cdot 10^{15}$ l/s /37/. Saman arvon on myös Schäfer saanut Doppler-mittausten perusteella /39/. Ominaisloukkuuntumisnopeutta hiilivakanssipareihin ei ole voitu määrittää tarkasti. Tässä sille oletetaan sama arvo kuin v_v :lle. Vakanssikertymille on johdettu kaava (33) $v_{cl} = N v_v / 10$, missä N on klusterissa olevien vakanssien lukumäärä. Luvun N keskimääräinen arvo N_{ave} voitaisiin tietysti määrittää elinajan τ_2 perusteella kuvasta 7 tai taulukosta 1. Sen arvo saadaan kuitenkin korkeintaan tarkkuudella ± 1 vakanssia. Tämän vuoksi lasketaan kaavojen (19) ja (33) avulla klustereissa olevien vakanssien konsentraatio, eli

$$C_{cl,v} = N_{ave} C_{cl} = \kappa_{cl} / v_v. \quad (51)$$

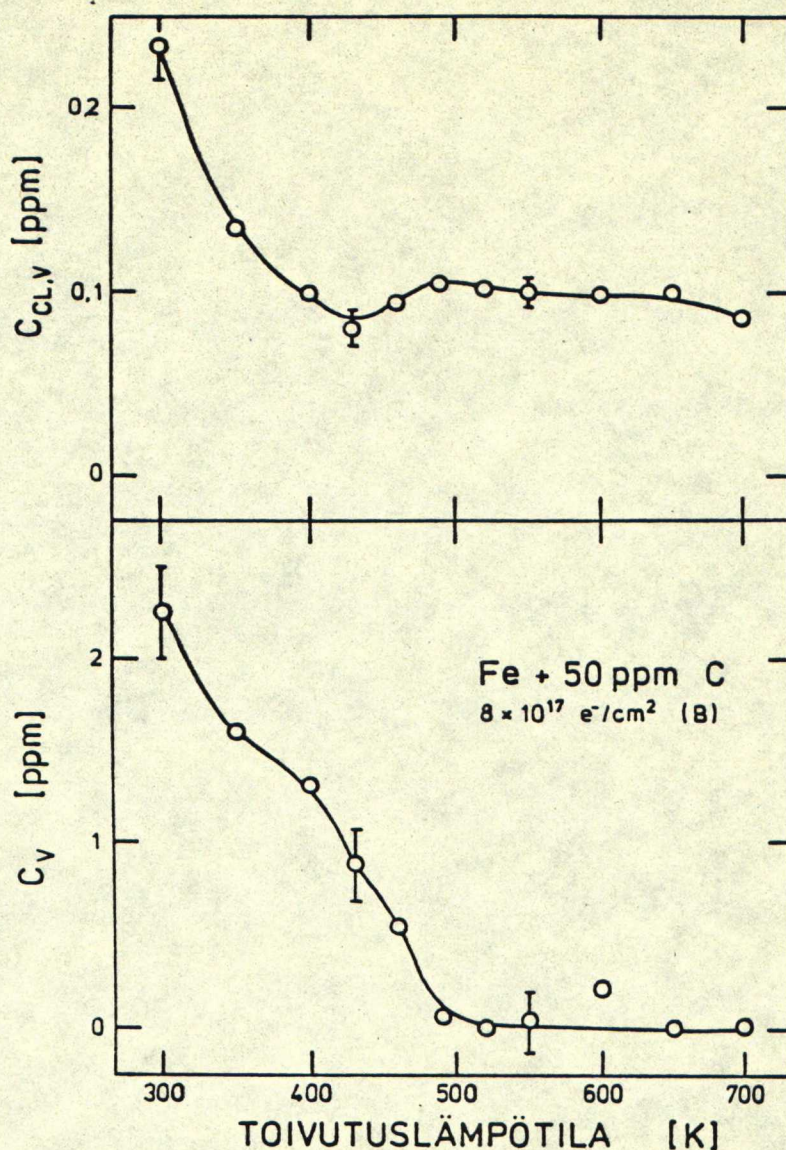
Kun konsentraatiot lasketaan kaavojen (11) ja (51) avulla, voidaan esimerkiksi helposti tarkistaa, että vakanssien kokonaismäärä pienenee tai ainakin pysyy vakiona isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. Lopuksi on todettava, että lasketut konsentraatiot ovat vain suuruusluokaltaan oikeita. Tämä johtuu siitä, että ominaisloukkuuntumisnopeudet tunnetaan vain noin dekadin tarkkuudella. Sen sijaan erityyppisten defektien konsentraatioiden suhteelliset muutokset saadaan melko tarkasti, minkä ansiosta kuhunkin toipumavaiheeseen liittyvät tapahtumat on helppo selvittää.

Kuvissa 26-30 on esitetty vakanssien ja hiilavakanssiparien (C_v) sekä klustereissa olevien vakanssien konsentraatiot ($C_{cl,v}$) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. Tarkastellaan jälleen lähemmin ainoastaan näytettä D (kuva 29). Samalla verrataan tuloksia myös muiden näytteiden toipumakäyriin.



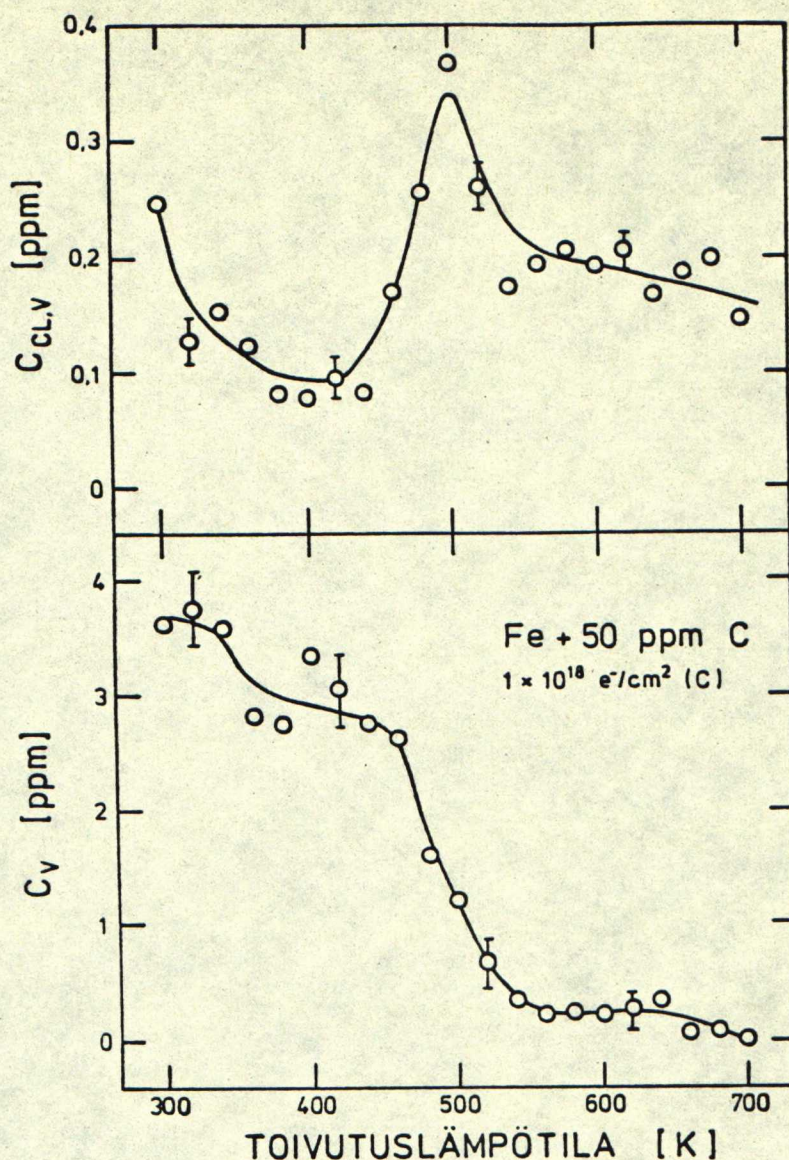
Kuva 26. Vakanssien ($T = 80 \text{ K} - 200 \text{ K}$) tai hiilivakanssiparien ($T > 200 \text{ K}$) konsentraatiot (C_V) sekä vakanssi-kertymissä olevien vakanssien konsentraatiot ($C_{CL,V}$) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. (Näyte A)

Näytteessä D kaikki positronit loukkuuntuvat vakansseihin alle 100 K :n lämpötilassa, jolloin keskimääräinen elin-aika $\bar{\tau} = \tau_V$, eikä vakanssikonsentraatiota voida laskea. Sen sijaan näytteen A vakanssikonsentraatio on laskettu myös 100 K :n alapuolella. Kuvassa 26 sen nähdään pienenevän I_E -vaiheessa $2,4 \text{ ppm}$:stä $0,5 \text{ ppm}$:ään. Korreloimattomassa rauta-



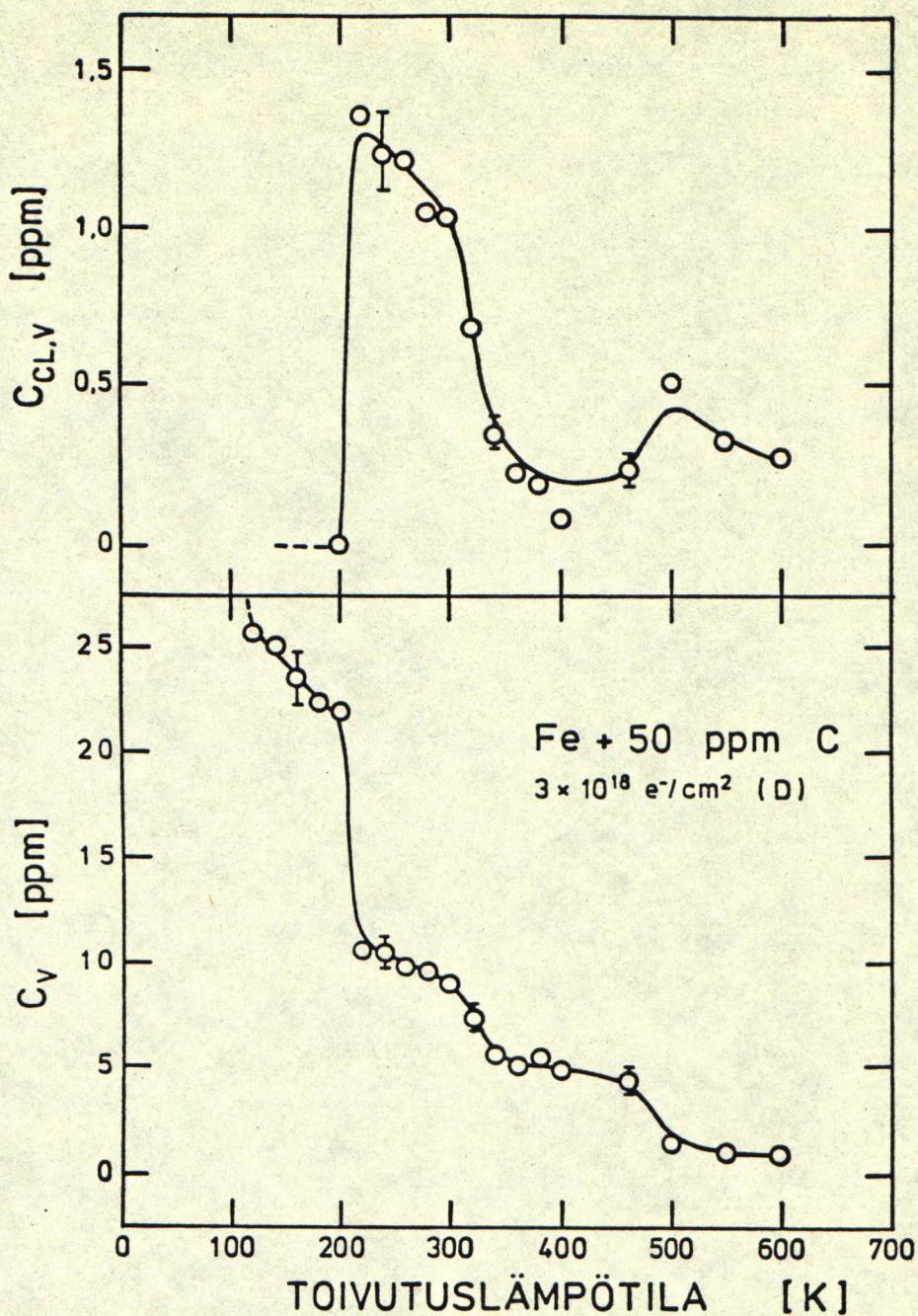
Kuva 27. Vakanssien ($T = 80 \text{ K} - 200 \text{ K}$) tai hiilivakanssiparien ($T > 200 \text{ K}$) konsentraatiot (C_v) sekä vakanssikertymissä olevien vakanssien konsentraatiot ($C_{Cl,v}$) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. (Näyte B)

välisija-atomien toipumisessa tuhoutuu siten noin 80 % vakansseista, minkä arvon myös A. Vehanen on laskenut väitöskirjassaan [37/]. Koska näytteen D tapauksessa vakanssikonsentraation on $\sim 23 \text{ ppm}$ välillä $120 \text{ K} - 200 \text{ K}$, voidaan arvioida vakansseja olleen heti säteilytyksen jälkeen noin 115 ppm .

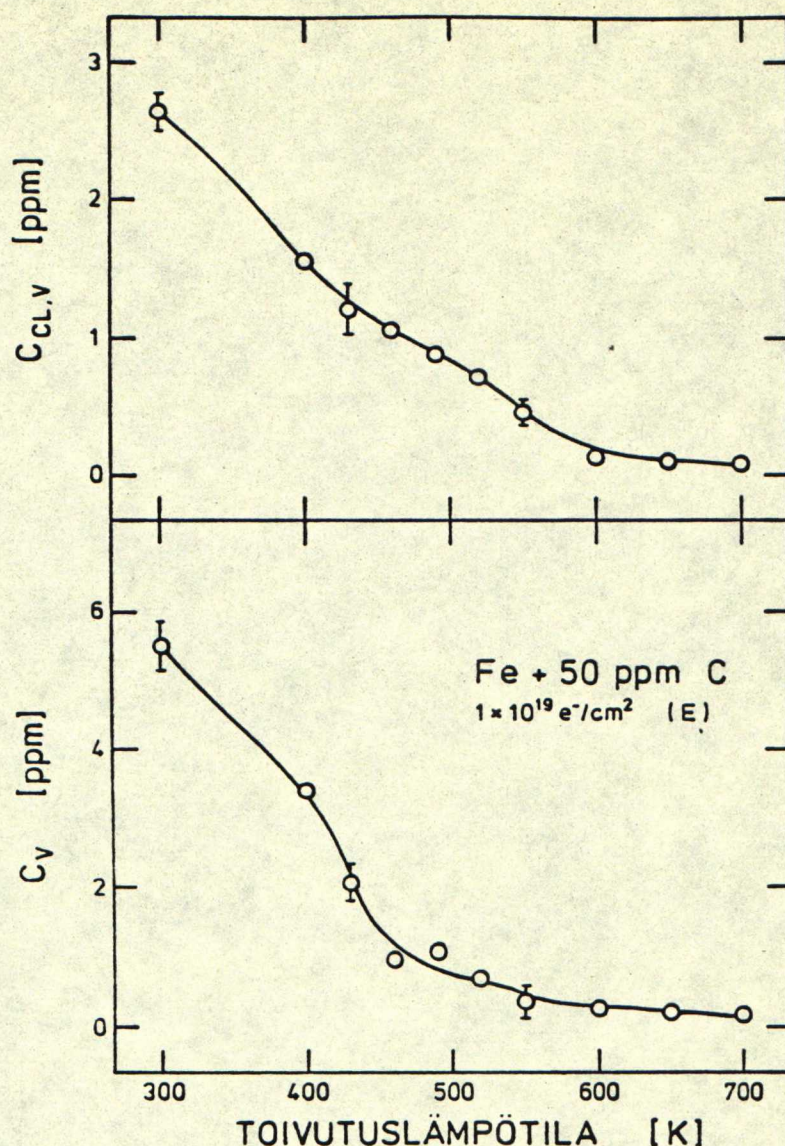


Kuva 28. Vakanssien ($T = 80 \text{ K} - 200 \text{ K}$) tai hiilivakanssiparien ($T > 200 \text{ K}$) konsentraatiot (C_v) sekä vakanssikerrotyissä olevien vakanssien konsentraatiot ($C_{CL,v}$) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. (Näyte C)

Vaiheen II aikana välillä $120 \text{ K} - 200 \text{ K}$ arvelaan välisijakertymien kasvavan. Samalla osa liikkuvista välisija-atomeista löytää vakanssin, joka siten tuhoutuu. Tämä näkyy pienenä toipumisena C_v :n arvoissa kuvassa 29.



Kuva 29. Vakanssien ($T = 80 \text{ K} - 200 \text{ K}$) tai hiilivakanssiparien ($T > 200 \text{ K}$) konsentraatiot (C_V) sekä vakanssi-kertymissä olevien vakanssien konsentraatiot ($C_{CL,V}$) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. (Näyte D)



Kuva 30. Vakanssien ($T = 80 \text{ K} - 200 \text{ K}$) tai hiilivakanssiparien ($T > 200 \text{ K}$) konsentraatiot (C_v) sekä vakanssi-kertymissä olevien vakanssien konsentraatiot ($C_{Cl,v}$) isokronisen lämpökäsittelyn funktiona. (Näyte E)

Vakanssien alkaessa liikkua 220 K :ssä konsentraatio $C_{Cl,v}$ kasvaa hyppäyksenomaisesti arvoon $1,3 \text{ ppm}$ näytteen D tapauksessa, eli noin 6% liikkuvista vakansseista (23 ppm) muodostaa kertymiä. Loput monovakansseista eivät kuitenkaan kokonaan katoa, vaan niiden konsentraatio jää 10 ppm :ään

III-vaiheen jälkeen. Siten jopa 43 % vakansseista pysyy stabiileina. Viitteen /37/ 5 ppm hiiltä sisältäneen raudan (myös $3 \times 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) mittaustuloksissa nähdään sama ilmiö. Siinä kuitenkin ainoastaan 25 % monovakansseista säilyi stabiileina III-vaiheessa (10 ppm \rightarrow 2,5 ppm). Tästä voidaan päätellä liikuvien vakanssien kiinnittyvän paikoillaan pysyviin hiiliatomeihin, jolloin muodostuu stabiileja hiilivakanssipareja. III-vaiheen jälkeen näytteen D kokonaisdefektikonsentraatio on 11,3 ppm ($C_v + C_{\text{Cl},v}$). Siten vakanssien alkaessa liikkua niistä tuhoutuu ~ 51 % raerajoille, välisijakertymiin tai näytteen pintaan.

Hiiliatomien alkaessa liikkua 300 K:n yläpuolella ne kertyvät parien ja vakanssikertymien ympärille. Tällöin positronien loukkuuntuminen näihin defekteihin vaikeutuu, mikä näkyy konsentraatioiden näennäisenä pienenemisenä välillä 300 K - 340 K. $C_{\text{Cl},v}$ putoaa hyvin jyrkästi 1 ppm:stä 0,3 ppm:ään ja C_v pienenee 9 ppm:stä 5 ppm:ään. Vaiheen suuruus riippuu hyvin voimakkaasti näytteen hiilipitoisuudesta. Esim. viitteen /37/ 750 ppm hiiltä sisältäneen raudan ($3 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$) tapauksessa $C_{\text{Cl},v}$ pieneni 15 ppm:stä 2 ppm:ään ja C_v 80 ppm:stä 6 ppm:ään.

Hiilivakanssiparien toipuminen tapahtuu näytteissä A, B, C ja D keskimäärin 480 K:ssä. Sen sijaan edellisiä huomattavasti suuremman säteilyannoksen saaneen E-näytteen parit toipuvat jo 440 K:ssä. Tämän ilmiön syitä käsiteltiin jo edellisessä kohdassa (ks. 7.2). Kuvassa 29 C_v :n arvo pienenee 4 ppm:stä 1,5 ppm:ään siirryttäessä 460 K:stä 500 K:iin. Samalla $C_{\text{Cl},v}$ kasvaa 0,23 ppm:stä 0,5 ppm:ään. Siten hiilivakanssiparien hajotessa noin 11 % vapautuneista vakansseista muodostaa klustereita muiden poistuessa näytteestä. Näytteen C tapauksessa (kuva 28) 12 % vakansseista muodostaa kertymiä, mutta B- ja A-näytteissä vastaavasti ainoastaan 3 %:a ja 0 %:a. Ero johtuu ilmeisesti hyvin pienistä defektikonsentraatioista, joiden mittaustarkkuus on melko huono. Näytteessä E $C_{\text{Cl},v}$:n arvoissa ei havaita nousua, kun parit dissosioituvat 440 K:ssä, ja vaikka välillä 430 K - 460 K vapautuu noin 1 ppm vakans-

seja. Jos vapautuneista vakansseista 12 % muodostaa klustereita, pitäisi $C_{cl,v}$:ssä näkyä 0,1 ppm:n nousu kyseisellä lämpötilavälillä. Klusterikonsentraatio on tässä näytteessä 440 K:ssä noin $1 \pm 0,15$ ppm, joten on selvää, että mainittua $C_{cl,v}$:n arvoon verrattuna hyvin pientä lisäystä ei voida tuloksista erottaa. Sen sijaan näytteissä C ja D parien hajoessa syntyvien uusien klustereiden konsentraatio on jopa suurempi kuin ennen parien dissosiaatiota ollut klusterimäärä, joten $C_{cl,v}$:n käyrässä havaitaan vastaavasti hyvin selvä kasvu. Heti parien hajoamisen jälkeen alkavat myös klusterit dissosioitua 500 K:ssä. 600 K:n yläpuolella kaikki hilavirheet toipuvat lopullisesti.

Tarkastellaan lopuksi liitteen 2 taulukkoa, jossa on esitetty näytteiden A, B ja E eräissä toivutuslämpötiloissa suoritettujen sekä nestetyyppi- että huoneenlämpötilamittausten tulokset. Taulukossa ovat analysointitulokset τ_1 , τ_2 , I_2 ja $\bar{\tau}$ sekä niiden avulla lasketut loukkuuntumisnopeudet κ_v ja κ_{cl} . Teoreettisilla laskuilla ja myös kokellisilla mittauksilla /40/ on osoitettu, että positronien ominaisloukkuuntumisnopeus vakanssikertymiin kasvaa hyvin voimakkaasti lämpötilan funktiona. Tämä nähdään välittömästi esimerkiksi I_2 :n arvoista, jotka ovat 300 K:n lämpötilassa keskimäärin 1,6 kertaa suurempia kuin 77 K:ssä mitatut arvot. Loukkuuntumisnopeuksien κ_{cl} arvoista voidaan huomata sama ilmiö. Ominaisloukkuuntumisnopeus on suoraan verrannollinen κ_{cl} :iin, joten $v_{cl,300\text{ K}}/v_{cl,77\text{ K}} = \kappa_{cl,300\text{ K}}/\kappa_{cl,77\text{ K}}$. Nämä arvot on esitetty taulukon viimeissä sarakkeessa. Niiden keskiarvoksi saadaan 1,6 eli sama kuin vastaavien I_2 -arvojen suhde. Viitteessä /40/ on mitattu v_{cl} :n riippuvuutta lämpötilasta alumiinin voideihin, joiden keskimääräinen säde oli ~ 250 Å ja tiheys $\sim 2 \times 10^{14}$ 1/cm³. Artikkelissa esitetyistä mittaus-tuloksista voidaan laskea vastaavaksi suhteeksi kuin edellä raudan tapauksessa arvo 1,25.

Tässä työssä haluttiin tutkia raudan hiilivakanssiparien muodostumista ja toipumista. Sen vuoksi kaikki mittaukset suoritettiin nestetyypen lämpötilassa, jolloin ominaisloukkuun-

tumisnopeus vakanssikertymiin pysyi pienenä ja mahdollisimman suuri osa pareista saatiin näkyviin. Nestetyypimittausten edullisuus tässä mielessä nähdään selvästi liitteen 2 taulukosta. Huoneenlämpötilassa positronien loukkuuntuminen näytteiden A ja B hiilivakanssipareihin putoaa nolleen sekä pienenee myös huomattavasti näytteen E pareihin. Samalla elinajan τ_1 arvot pienenevät kohti kaavan (15) arvoja, eli lähestyttään tilannetta, missä positronit löytävät vain yhdentyyppisiä defektejä (vakanssikertymiä).

7.4 Vertailuja aikaisempiin mittaustuloksiin

Viime vuosiin saakka on kiivaasti väitelty raudan vakanssien migraatiolämpötilasta. Vakanssimallin mukaan migraatiovaihe on jo yllättävän alhaalla eli noin 220 K:ssä. Kaksoisvälisijamallin mukaan vakanssit liikkuvat vasta paljon huoneenlämpötilan yläpuolella, noin 500 K:ssä. J. Johansson ja A. Vehanen ovat väitöskirjoissaan /41, 37/ todistaneet positronien elinaikamittausten perusteella lopullisesti vakanssimallin oikeaksi. Samalla he myös osoittavat, kuinka hiili-epäpuhtauksien vuoksi läpäisyelektronimikroskooppimittausten /42/, magneettisten relaksaatiomittausten /43/, sammutuskokeiden /44/, sisäisen kitkan mittausten /45/ sekä myös termisessä tasapainossa suoritettujen positronimittausten /46/ tulokset on tulkittu väärin vakanssien migraation osalta. Myös tässä työssä tehdyt mittaukset näytteiden A ja D tapauksissa osoittavat selvästi vakanssien liikkuvan 220 K:ssä. L. J. Cuddy /47/ laski jo vuonna 1964 vakanssien migraatioenergiaksi arvon $E_V^M = 0,6$ eV ja arveli vakanssien liikkuvan jo huoneenlämpötilan alapuolella. Samaan tulokseen päätyivät myös R. A. Johansson ja J. R. Beeler /48/ teoreettisilla laskuillaan. Aivan viime aikoina mm. S. Takaki et al /49/ ovat tulkinneet resistiivisyyksimittaustuloksiaan vakanssimallin avulla. He saivat vakanssien migraatioenergiaksi $E_V^M = 0,55$ eV. Tässä yhteydessä ei olekaan enää tarpeen todistaa vakanssimallia oikeaksi, vaan tarkastellaan ainoas-

taan sellaisia julkaisuja, joissa on käsitelty hiilivakanssipareja.

Jos vakanssien oletetaan liikkuvan vasta paljon huoneenlämpötilan yläpuolella, saadaan hiilivaiheesta aivan väärä kuva /43, 50-52/. Tällöinhän hiilivakanssiparien muodostumisen oletetaan tapahtuvan vasta hiilivaiheen aikana 300 K:n yläpuolella. Näin saadaan parien sidosenergiaksi $E_{C-V}^B = 0,41 \text{ eV}$ /50/. Vakanssimallin mukaan hiilivakanssiparit syntyvät jo 220 K:ssä vakanssien liikkeessa ja kiinnittyessä paikoillaan pysyviin hiiliatomeihin. 300 K:n yläpuolella liikkuvat hiiliatomit kiinnittyvät siten jo valmiisiin pareihin ja klustereihin. Esim. vakanssin ympärillä on kuusi hiiliatomeille sopivaa oktaedrikoloa. Mainittu arvo, 0,41 eV, vastaa siten juuri näiden liikkuvien hiiliatomien keskimääräistä sidosenergiää pareihin ja vakanssikertymiin.

Tässä työssä havaittiin parien hajoavan 480 K:ssä, mikä vastaa dissosiaatioenergiaa $E_{C-V}^D = 1,4 \text{ eV}$. M. Weller et al /55/ ovat määrittäneet E_{C-V}^D :lle lähes saman arvon 1,6 eV. Jos dissosiaatioenergiaa pidetään parien sidosenergian ja vakanssien migraatioenergian ($E_V^M = 0,55 \text{ eV}$) summana, saadaan parien sidosenergiaksi arvo $E_{C-V}^B = 0,85 \text{ eV}$. J. Verdone et al /53/ laskivat elektronimikroskooppimittaustensa perusteella sidosenergiaksi $E_{C-V}^B = 1,1 \text{ eV}$. Jos oletetaan viitteessä /55/ ilmoitettu dissosiaatioenergian arvo oikeaksi, sidosenergiaksi saadaan $\sim 1 \text{ eV}$ /54/. Suuri sidosenergia kuvaa parien hyvin stabiilia luonnetta.

Hiilivaiheessa positronien loukkuuntuminen pienenee pareihin ja vakanssikertymiin. Tällaisen tuloksen saivat myös C. L. Snead et al /56/, mutta hekin olettivat vakanssien olevan vielä liikkumattomia hiilivaiheen aikana. Raudan sammutuskokeilla ei puhtaaseen rautaan ole pystytty synnyttämään vakansseja /44/, koska sammutusta ei ole onnistuttu tekemään suoraan migraatiolämpötilan alapuolelle. Sen sijaan hiiltä sisältäneen raudan sammutus huoneenlämpötilaan on tuottanut vakanssityyppisiä defektejä /49/. Kokeen tekijöiden mukaan kyseessä ovat hiiliatomeihin kiinnittyneet vakanssit, mikä on myös vakanssimallin mukaan mahdollista.

On hieman yllättävää, että positronit pystyvät loukkuuntu-
maan hiiliatomin ja vakanssin muodostamaan pariin ja että
positronin elinaika parissa on hyvin lähellä elinaikaa va-
kanssissa. Sen sijaan esimerkiksi kuparissa vetyatomi pys-
tyy estämään positronin loukkuuntumisen vakanssiin /57/.
Tästä voidaan päätellä, että hiilivakanssiparin rakenne on
erittäin epäsymmetrinen, eli hiiliatomi ei mene vakanssin
paikalle hilassa, vaan jää melko kauas sen keskustasta.
Samaan tulokseen on päädytty myös teoreettisilla laskuilla
/38/. Niiden tulos on, että hiiliatomi sijoittuu lähelle
oktaedrikoloa, vain hieman vakanssin suuntaan siirtyneenä.

Jo aikaisemmin mainittujen resistiivisyymittausten /49/
tuloksista voidaan nähdä aivan samat vaiheet kuin tämänkin
työn tuloksista aina 450 K:iin saakka. Resistiivisyyssmittauk-
sen käyrät toipuvat kuitenkin tasaisesti 450 K:n jälkeen kohti
virheettömän raudan resistiivisyysarvoa. Hiilivakanssiparien
ja vakanssikertymien hajoamista ei voida erikseen huomata.
Tämä on ymmärrettävää, sillä resistiivisyysarvot kuvaavat
näytteen sisältämien defektien kokonaismääriä. Siten hyvin
lähelle samaa lämpötila-aluetta osuvia, erilaisten defektien
toipumavaiheita ei voida erottaa. Sama nähdään kuvista
26 - 30. Jos arvot $C_{Cl,v}$ ja C_v lasketaan yhteen, niin saadut
summakäyrät toipuvat tasaisesti 450 K:stä lähtien. Näin ollen
ainoastaan positronien elinaikamittauksilla pystytään erotta-
maan tämän kaltaiset toipumavaiheet toisistaan.

7.5 Yhteenveto rautamittauksista

Elektronisäteilytys 20 K:ssä synnyttää rautaan pelkästään
vakansseja ja välisija-atomeja. I_E -vaiheessa välillä 100 K -
120 K vakansseista tuhoutuu noin 80 % rautavälisija-atomien
migraation ja korreloimattoman rekombinaation seurauksena.
Vaiheen II aikana lämpötila-alueella 120 K - 200 K ei havaita
merkittäviä muutoksia positroniparametreissa. II-vaihe voi-
daankin liittää välisija-atomien uudelleenjärjestäytymiseen.

Vakanssit alkavat liikkua III-vaiheessa 220 K:ssä, jolloin
osa niistä muodostaa vakanssikertymiä. Hyvin suuri osa vakans-
seista kiinnittyy hiiliatomeihin, jolloin muodostuu stabiili-
leja hiilivakanssipareja. Parien rakenne on hyvin epäsymmetri-

nen, joten positronit pystyvät vielä loukkuuntumaan niihin.

Hiilen liikkuesssa 300 K:n yläpuolella hiiliatomit kertyvät parien ja vakanssikertymien ympärille. Tällöin positronien loukkuuntuminen niihin vaikeutuu, mikä nähdään defektikonsentraatioiden näennäisenä pienenemisenä.

Hiilivakanssiparit hajoavat 480 K:ssä. Vapautuneista vakansseista pieni osa muodostaa uusia klustereita. Vakanssikertymät puolestaan dissosioituvat heti 500 K:n yläpuolella.

8. NIOBIN SÄTEILYVAURIOIDEN TOIPUMINEN

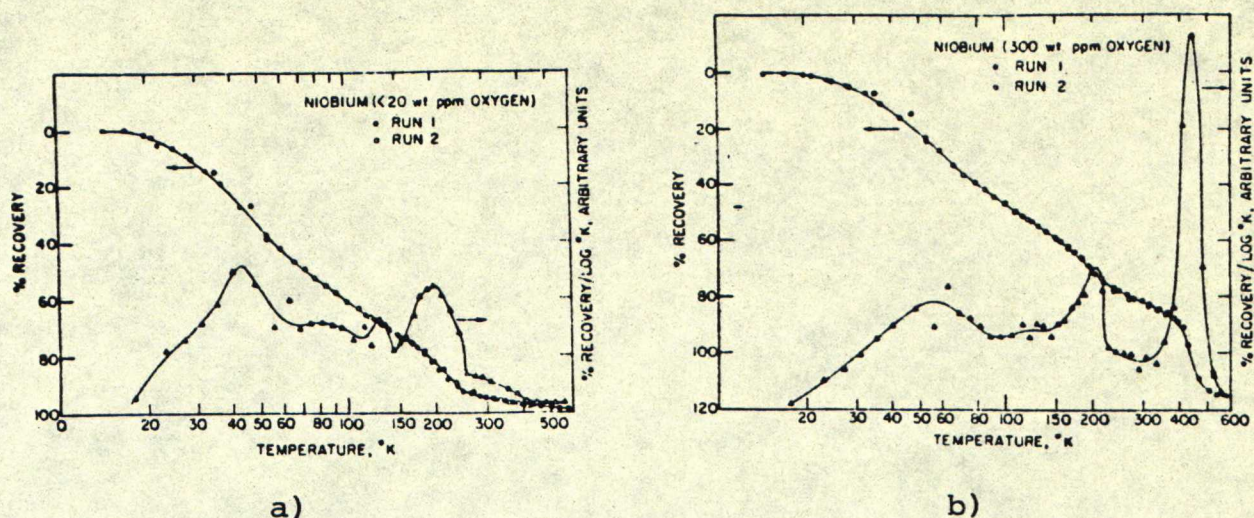
8.1. Aikaisempia mittaustuloksia

Niobin säteilyvaurioita on viime vuosina tutkittu yhä useammassa laboratorioissa. Suurin osa tutkimuksista on tehty resistiivisyysmittauksilla. Tuloksista on ilmennyt, että kaasumaisilla epäpuhtauksilla on erittäin suuri vaikutus toipumavaiheiden lämpötiloihin. Sen sijaan kaasuatomien todellisesta vaikutuksesta vakansseihin ja vakanssikertymiin ei ole saatu varmaa tietoa. Mittaustuloksista on voitu ainoastaan päätellä, että kaasuatomit stabiloivat aukkotyyppisiä defektejä. Perusteellisia positronien elinaikamittauksia ei niobissa ole suoritettu. Seuraavassa käsitellään aluksi viime vuosina ilmestyneitä yksittäisiä tuloksia niobimittauksista. Niiden jälkeen kerrotaan hieman tarkemmin H. Schultzin julkaisemista useista elektronisäteilytetyjen niobinäytteiden resistiivisyystuloksista.

C.G. Chen ja H.K. Birn /58/ tutkivat heliumvälisija-atomien liikettä niobissa. He päätyivät resistiivisyysmittausten avulla tulokseen, jonka mukaan heliumatomit alkavat liikkua 295 K:n lämpötilassa.

M. Weller et al /59, 60/ ovat suorittaneet sisäisen kitkan ja elastisen jälkiefektin mittauksia happea tai typpeä sisältäneissä niobinäytteissä. He havaitsivat hapen ja typen alkavan liikkua vastaavasti 425 K:ssä ja 567 K:ssä. Migraatioenergiaksi he saivat hapelle 1,15 eV ja typelle 1,58 eV.

Kuvassa 31 on esitetty B.S. Brownin et al /61/ mittaamat neutronisäteilytetyjen niobinäytteiden jäännösresistiivisyyden toipumakäyrät. Näytteiden säteilytykset suoritettiin He-kaasussa 14,5 K:ssä. Kuvassa 31 a) on puhtaan niobin ja kuvassa 31 b) happea sisältäneen niobin toipumakäyrät. Molemmissa käyrissä havaitaan toipumavaiheet lämpötiloissa 45 K, 120 K ja 200 K, jotka happea sisältäneen näytteen tapauksessa ovat kuitenkin selvästi pienentyneet. Lähinnä Schultzin



Kuva 31. Neutronisäteilytetyn niobin jäännösresistiivisyyden toipumakäyrät /61/
 a) Nb (puhdas)
 b) Nb + 300 ppm O

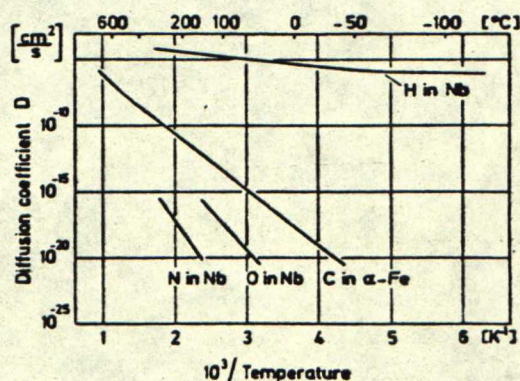
vähän aikaisemmin ilmestyneeseen artikkeliin /66/ perustuen Brown et al päättelivät 45 K:n toipumavaiheen kuuluvan I-vaiheeseen ja 200 K:n vastaavasti III-vaiheeseen (vakanssien migraatio). Ainoastaan happea sisältäneisiin näytteisiin ilmestyi hyvin voimakas toipumavaihe 445 K:n kohdalle. Samalla jäännösresistiivisyyden arvo myös putosi ennen säteilytystä mitatun arvon alapuolelle (ks. kuva 31 b)). Näistä ilmiöistä voitiin päätellä, että happi alkaa liikkua niobissa 445 K:ssä, mikä on sopusoinnussa Wellerin mittauksen kanssa /59, 60/. Tekijät havaitsivat lisäksi hapen lisäävän resistiivisyyden kasvua säteilytyksen aikana verrattuna puhtaisiin näytteisiin. Tämän he olettivat johtuvan siitä, että happi stabiloi osan syntyvistä pistevirheistä.

D. Keil, W. Decker ja J. Diehl /62/ mittasivat resistiivisyydenmuutokset puhtaassa ja typpeä sisältäneissä niobinäytteissä neutroniannoksen funktiona. Säteilytykset suoritettiin 19 K:ssä. He huomasivat typpeä sisältäneiden näytteiden resistiivisyyden kasvavan huomattavasti enemmän kuin puhtaan

näytteen resistiivisyyden. Ekstrapoloimalla he saivat hila-
virheiden saturaatioresistiivisyydsmuutokseksi $\Delta\rho_s = 3,5 \mu\Omega\text{cm}$.
Käyttämällä Frenkelin parien aiheuttamalle resistiivisyyds-
muutokselle arvoa $\Delta\rho_{FP} = 10 \mu\Omega\text{cm}/\%$ he laskivat virheiden
saturaatiokonsentraatioksi $C_s = 3500 \text{ ppm}$.

P. Jung ja G. Lucki /63/ säteilyttivät puhdasta niobia
4,5 K:ssä erienergisillä elektroneilla ja erisuurilla annok-
silla, minkä jälkeen he mittasivat näytteiden resistiivi-
syydsmuutokset. He havaitsivat, että vasta yli 0,8 MeV:n
elektronit muuttivat resistiivisyyttä. Tästä saatiin niobin
hila-atomien irtoamisen kynnsenergiaksi $E_D = 28 \text{ eV}$. Resis-
tiivisyydsmuutoksen saturaatioarvoksi he saivat $\Delta\rho_s = 3,35$
 $\mu\Omega\text{cm}$ (vrt. /62/, edellisessä kappaleessa). Jungin ja Luckin
tuloksista voidaan laskea, että 3 MeV:n elektronien aiheutta-
man resistiivisyydsmuutoksen suhde elektroniannokseen on
 $\Delta\rho/\Delta\phi = 4,67 \cdot 10^{-26} \Omega\text{cm}^3$ (4,5 K:ssä).

Kuvassa 32 /65/ ovat vedyn, typen ja hapen diffuusioker-
toimet niobissa sekä hiilen diffuusikerroin raudassa lämpö-
tilan funktiona. Vedyn nähdään liikkuvan jo hyvin alhaisissa
lämpötiloissa. Viitteessä /65, s. 329/ vedyn aktivaatioener-
giaksi niobissa onkin määritetty koetulosten perusteella
 $E_H^A = 0,11 \text{ eV}$, kun lämpötila $T > 300 \text{ K}$, ja $E_H^A = 0,07 \text{ eV}$, kun
 $T < 220 \text{ K}$. Diffuusiovakiot vastaavilla lämpötila-alueilla ovat
 $D_O = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ ja $D_O = 0,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Vety liikkuu
siten jo muutamien kymmenien Kelvinien lämpötiloissa hyvin
voimakkaasti.



Kuva 32. Eräiden epäpuhtausatomien diffuusiokertoimia
niobissa ja raudassa /65/.

Kokeellisten tulosten ja teoreettisten laskujen avulla A.E. Gorodetsky et al /64/ määrittivät vetyatomien ja niobin vakanssin muodostamalle parille sidosenergian $E_{H-V}^B = 0,5$ eV. Parin dissosiaatioenergiaksi he näin ollen saivat 0,6 eV. Vedyn migraatioenergialle he käyttivät viitteessä /65/ määritettyä arvoa 0,11 eV. Gorodetsky et al totesivat yhteenvedossaan säteilytyksen synnyttävän vetypitoisiin näytteisiin suuremman virhekonsentraation kuin puhtaisiin näytteisiin. Vety siten suurentaa säteilyvaurioiden stabiilisuutta. Lisäksi he päättelivät vedyn muuntavan voimakkaasti pistevirheiden kineettisiä ominaisuuksia sekä vakanssikertymien muodostumis- ja dissosiaatiolämpötiloja.

H. Schultz on suorittanut useita niobin elektronisäteilytyksiä nesteheliumin lämpötilassa (4,5 K) ja mitannut sen jälkeen jäännösresisttiivisyyden toipumakäyrät. Ensimmäisessä julkaisussaan /66/ vuonna 1974 hän esitti niobin vakanssien liikkuvan III-vaiheessa 250 K:n lämpötilassa. Vakanssien migraatioenergiaksi hän sai $E_V^M = 0,54$ eV /67/.

Vuonna 1977 K. Faber ja H. Schultz esittivät perusteellisen artikkelin /68/ puhtaiden sekä happea tai typpeä sisältäneiden, e^- -säteilytettyjen niobien toipumisesta. Kaikissa näytteissä he havaitsivat useita toipumavaiheita 55 K:n alapuolella. Niiden he olettivat kuuluvan I-vaiheeseen eli välisija-atomien rekombinaatioon. Lisäksi happi- ja typpipitoisissa näytteissä oli toipumavaihe 58 K:ssä. Puhtaassa niobissa he havaitsivat voimakkaan toipumavaiheen välillä 250 K - 270 K, minkä he osoittivat kuuluvan III-vaiheeseen. Kaasumaisia epäpuhtauksia sisältäneissä näytteissä ei sen sijaan havaittu toipumavaihetta kyseisellä lämpötilavälillä. Happea sisältäneissä näytteissä Faber ja Schultz havaitsivat toipumavaiheet lämpötiloissa 390 K ja 450 K ja typpipitoisissa näytteissä samoin 390 K:ssä sekä 540 K:ssä.

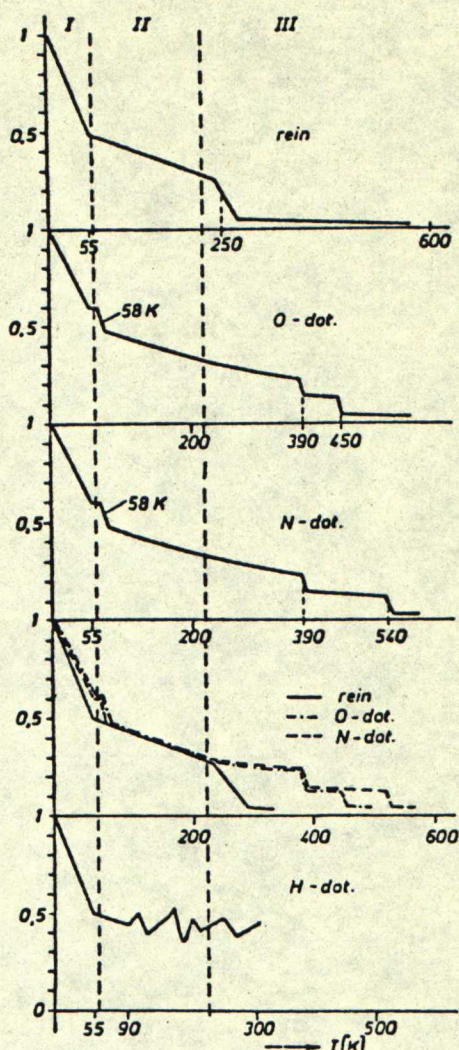
Kuvassa 33 on esitetty kaaviollisesti Faberin ja Schultzin /68/ mittaustulokset. Toipumavaiheen 58 K:ssä he olettivat kuuluvan II-vaiheeseen ja nimenomaan välisija-atomien irtau-

tumiseen kaasuatomeista. III-vaiheen katoaminen happi- ja typpipitoisissa näytteissä johtui heidän mukaansa kaasuatomeista, jotka stabiloivat vakanssit aina 390 K:iin saakka. Toipumavaiheet 450 K:ssä ja 550 K:ssä he sijoittivat vastavasti hapen ja typen migraatioon niobissa. Kyseiset lämpötilat ovat sopusoinnussa Wellerin [60/ ja Brownin [61/ mittausten kanssa.

Kaksi vuotta edellisen artikkelin jälkeen J. Fuss ja H. Schultz [69/ esittivät uuden tulkinnan niobin I-vaiheen toipumalämpötilasta. Heidän mukaansa I-vaihe sijoittuu jo 4,5 K:n alapuolelle. Lämpötilavälillä 4,5 K - 200 K on puolestaan II-toipumavaihe.

I.A. Schmirtlich ja H. Schultz [70/ ovat sammuttaneet niobinäytteet sulamispisteen läheltä heliumkaasuun ja yrittäneet siten jäädättää vakanssit paikoilleen. Resistiivisyysmuutos oli kuitenkin hyvin pieni

($\Delta\rho \approx 0,03 \text{ n}\Omega\text{cm}$) verrattuna esim. elektronisäteilytyksen tuottamaan muutokseen (tyypillisesti, kun $\Phi \sim 10^{18} \text{ e}^-/\text{cm}^2$, niin $\Delta\rho \sim 50 \text{ n}\Omega\text{cm}$ [63/]. Tämä piirre näyttää olevan yhteinen kaikissa bcc-metallien sammutuskokeissa. He onnistuivat kuitenkin määrittämään suuruusluokan vakanssien migraatioenergialle. Kun he olettivat vakanssien muodostumisenergialle ja -entropialle arvot $E_V^F \geq 2,7 \text{ eV}$ ja $S_V^F/k_B \approx 0,5$, niin he saivat



Kuva 33. Elektronisäteilytetyn niobin toipumakäyrät [68/

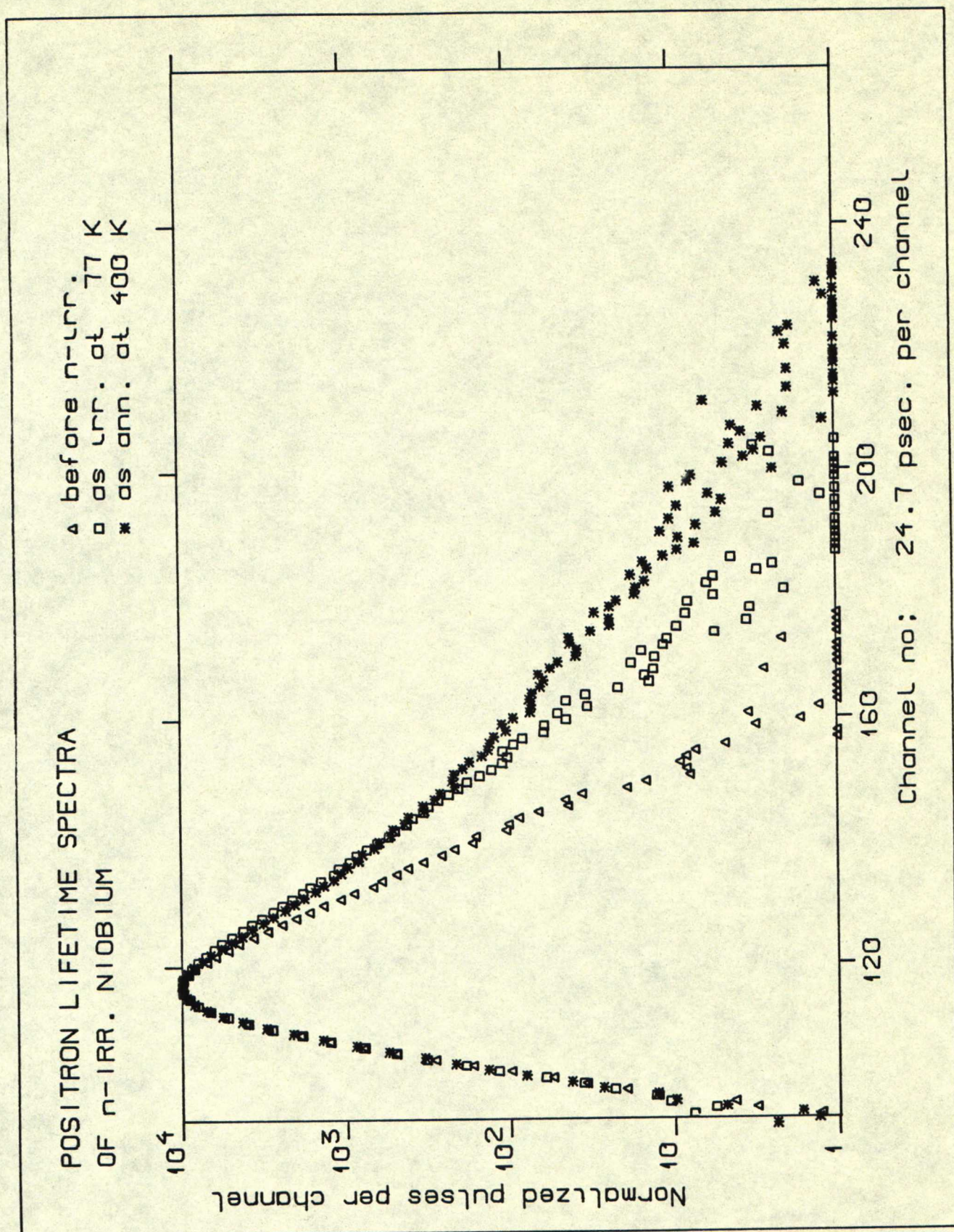
migraatioenergialle ylärajan $E_V^M \leq 0,9$ eV. Toisaalta, jos $E_V^F \geq 3,0$ eV ja $S_V^F \approx 2,3$ he päätyivät tulokseen $E_V^M \leq 0,6$ eV.

8.2. Positronimittausten tulokset ja tulkinta

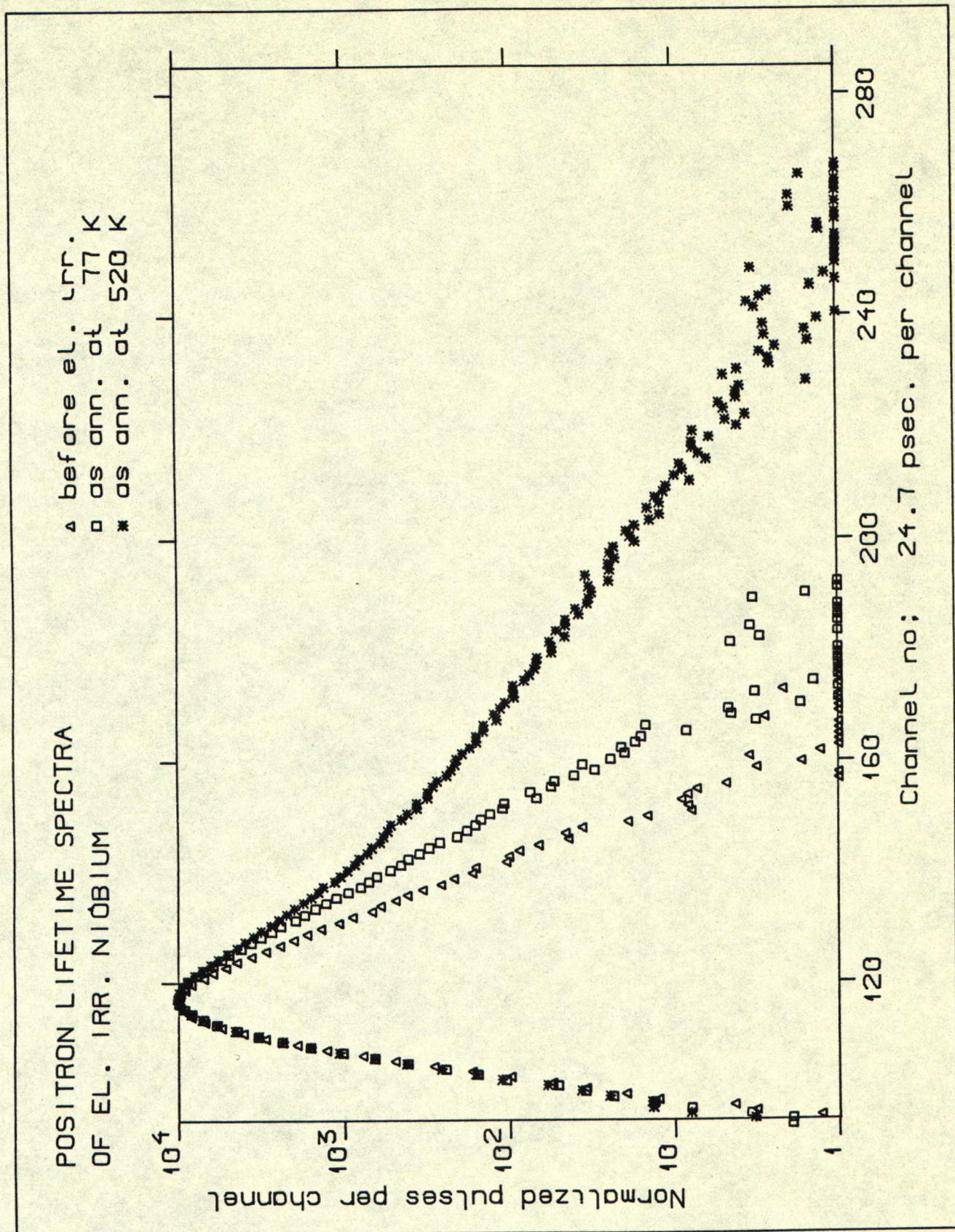
Niobinäytteitä mitattiin kaikkiaan viisi kappaletta, joista yksi, näyte H, oli säteilytetty elektroneilla 20 K:ssä ja muut näytteet (F, G, I, J) neutroneilla nestypen lämpötilassa. Liitteen 1 taulukossa ovat näytteiden saamat säteilytysannokset. Neutroniannoksiin on kuitenkin suhtauduttava kriittisesti, koska neutronivuota säteilytyspaikassa ei tarkoin tunneta. Aluksi aiottiin mitata vain näytteet F, G ja H. Saadut tulokset olivat hyvin ristiriitaisia, minkä arveltiin johtuvan kaasumaisista epäpuhtauksista. Sen vuoksi säteilytettiin kaksi uutta näytettä (I ja J), jotka olivat samaa puhdasta materiaalia kuin H- ja G-näytteet. J-näyte kuitenkin vedytettiin ennen säteilytystä hehkuttamalla sitä vetykaasussa 500 K:ssä puoli tuntia.

Kuvissa 34 ja 35 on muutamia elinaikasektrejä tausta- ja lähdevähennysten jälkeen piirrettyinä. Molemmissa kuvissa on vertailun vuoksi positronien elinaikasekttri mitattuna virheettömässä niobissa ($\tau_f = 122$ ps). Kuvassa 34 on kaksi neutronisäteilytetyssä näytteessä J mitattua spekttriä toinen heti säteilytyksen jälkeen ja toinen 400 K:n toivutuksen jälkeen. Kuvassa 35 ovat puolestaan elektronisäteilytetyn niobin spektrit säteilytyksen jälkeen 77 K:ssä ja 520 K:n toivutuksen jälkeen mitattuina. Kuvista käy selvästi ilmi, että säteilytyksen jälkeen mitatuissa näytteissä positronien elin-aika on huomattavasti suurempi kuin virheettömissä näytteissä. Lisäksi nähdään, että spektreihin ilmestyy hyvin pitkä elin-aikakomponentti, kun näytteitä on toivutettu korkeissa lämpötiloissa.

Positronien keskimääräiset elinajat ja S-parametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona on esitetty kuvissa 36, 39 ja 41. Elinajat τ_1 ja τ_2 sekä intensiteetit I_2 nähdään



Kuva 34. Positronien elinaikajakautumia neutronisäteilyte-
tyssä vedytetyssä niobissa (näyte J, $4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$)



Kuva 35. Positronien eliaikajakautumia elektronisäteilytettyssä niobissa (näyte H, $1 \times 10^{19} \text{ e}^-/\text{cm}^2$).

kuvista 37, 38, 40 ja 42. Niihin on piirretty myös katkoviivat, jotka kuvaavat kaavalla (15) laskettuja τ_1 :n arvoja. Liitteen 2 taulukossa ovat tulokset mittauksista, jotka on suoritettu sekä nestetypen että huoneenlämpötilassa elektronisäteilytetyssä niobissa.

Päinvastoin kuin edellisen luvun rautanäytteissä ei niobin mittaustuloksissa näytä olevan kovinkaan monia selviä yhtäläisyyksiä. Suurin ero havaitaan elektronisäteilytetyn niobin tuloksissa (kuvat 39 ja 40) verrattuna neutronisäteilytettyjen näytteiden tuloksiin. Myös puhtaiden n-säteilytettyjen niobien toipuminen poikkeaa hyvin paljon epäpuhtauksia sisältävien näytteiden toipumisesta (ks. esim. kuvat 36 ja 41). Tarkastellaan seuraavaksi lähemmin mittaustuloksia verraten samalla aikaisempiin tuloksiin kohdassa 8.1.

8.2.1 Neutronisäteilytetty epäpuhdas niobi

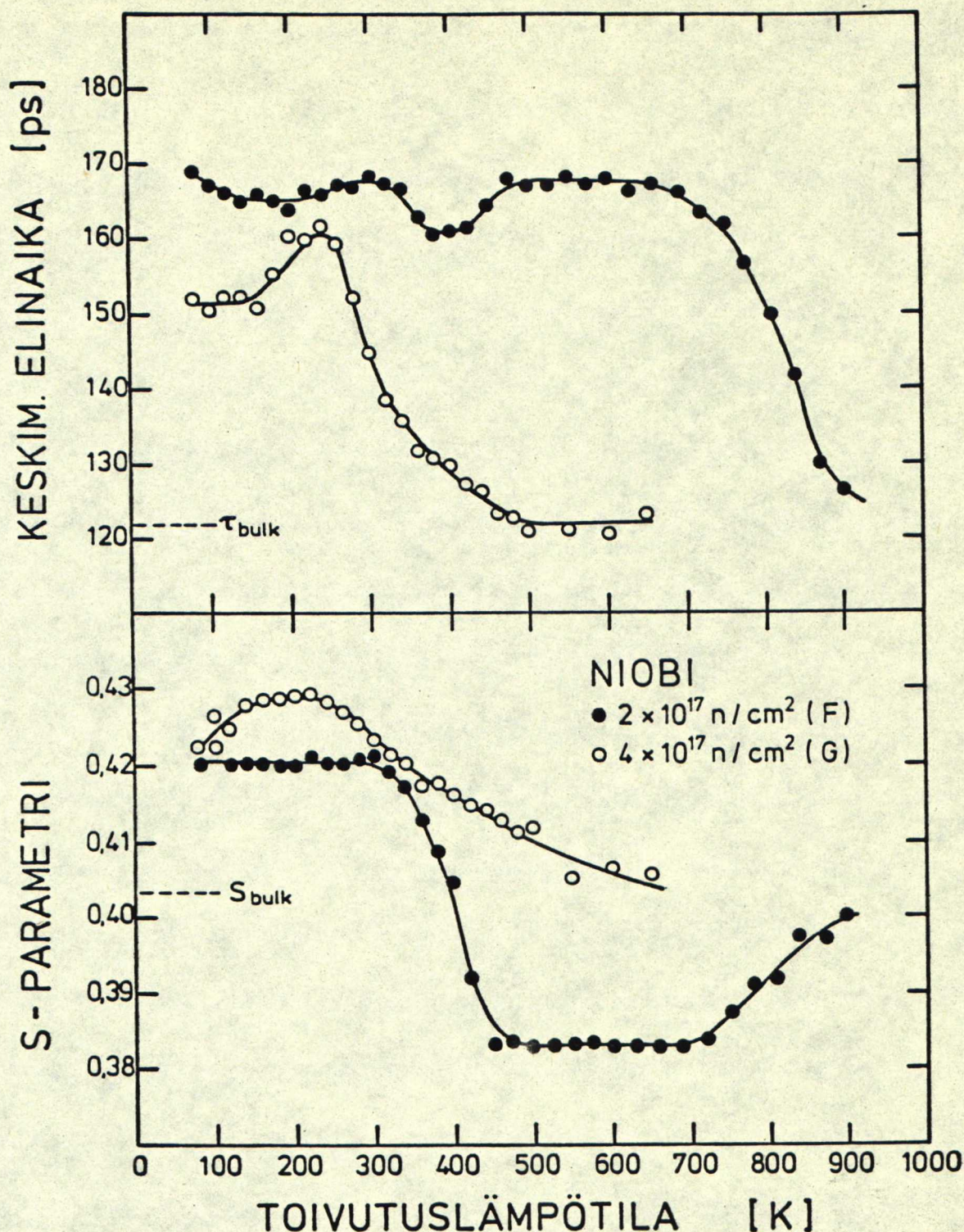
Säteilytyksen jälkeen mitattu elinaikajakautuma näytteessä F oli selvästi kaksiekspONENTTINEN elinajoilla $\tau_1 = 125$ ps ja $\tau_2 = 190$ ps sekä intensiteetti $I_2 = 60$ % (ks. kuva 37). Positronien elinaika niobin vakanssissa on välillä 170 ps - 180 ps (ks. luvut 8.2.3 - 4). Elinaika $\tau_2 = 190$ ps kuvaa siten lähinnä elinaikaa divakansseissa (vrt. taulukko 1). Neutronisäteilytyksen onkin havaittu synnyttävän mm. raudassa /71/ ja molybdeenissa /72/ pieniä vakanssikertymiä, vaikka säteilytyslämpötila olisikin pienempi kuin vakanssien migraatiolämpötila. Koska kuvaan 37 piirretty katkoviiva on jo 80 K:ssä huomattavasti mitatun τ_1 :n alapuolella, voidaan päätellä, että n-säteilytetty niobi sisältää myös muita aukko-tyyppisiä defektejä. Elinaika $\tau_1 = 125$ ps koostuu ilmeisesti positronien annihilaatioista virheettömässä kiteessä sekä monovakansseissa tai vakanssien ja kaasuepäpuhtauksien muodostamisissa pareissa.

Näytteen F positroniparametrit pysyvät lähes vakioina aina 200 K:iin saakka (ks. kuvat 36 ja 37). Tämä on sopusoinnussa Schultzin /69/ tulosten kanssa, joissa hän todisti niobin II-

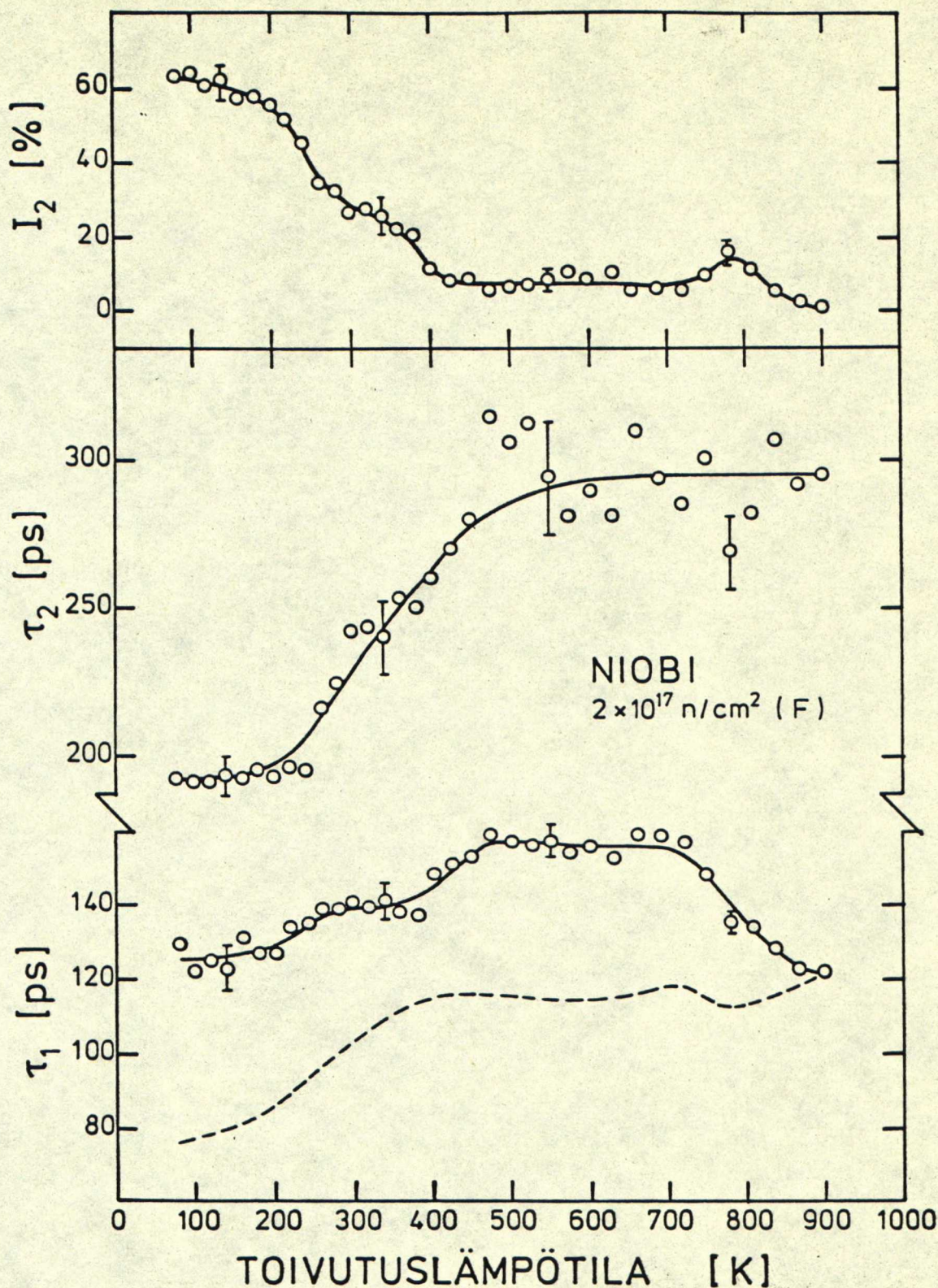
vaiheen olevan välillä 4,5 K - 200 K. Lämpötiloissa 200 K - 300 K I_2 pienenee samalla, kun τ_2 kasvaa hyvin voimakkaasti. Myös τ_1 kasvaa hieman. Sama ilmiö nähtiin raudan vakanssien lähtiessä liikkeelle. Siten voidaan olettaa, että niobin III-vaihe alkaa noin 200 K:ssä. Vakanssien liikkuaessa osa niistä muodostaa kertymiä. Ilmeisesti osa jää kiinni kaasuatomeihin muodostaen stabiileja pareja (τ_1 kasvaa). III-vaiheen lämpötila on sama, minkä Brown et al mittasivat /61/, mutta on noin 50 K:ä pienempi kuin Schultzin tulos /66, 68/ elektronisäteilytetyille niobille. Lämpötilaero johtuu neutronien ja elektronien synnyttämästä erilaisesta defektirakenteesta. Törmäyskaskadien suuri paikallinen vakanssitiheys helpottaa kertymien muodostumista, kun taas e^- -säteilytetyissä niobeissa vakanssit ovat tasaisesti jakautuneita, jolloin niiden kertyminen yhteen tapahtuu vasta korkeammissa lämpötiloissa. Sama ilmiö on aikaisemmin nähty myös raudan yhteydessä /37, 41, 71/.

Välillä 300 K - 380 K I_2 hieman pienenee τ_2 :n jatkaessa kasvuaan. Elinaika τ_1 pysyy vakiona. On huomattava, että keskimääräisessä elinajassa ja S-parametrissa ei havaita välillä 80 K - 350 K suuria muutoksia (kuva 36), mikä johtuu τ_2 :n ja I_2 :n vastakkaisista muutoksista. Noin 400 K:ssä intensiteetti I_2 pienenee 20 %:sta 8 %:iin. Elinaika τ_1 kasvaa välillä 400 K - 480 K 140 ps:sta 155 ps:iin ja τ_2 lähestyy saturaatioelinaikaa ~ 290 ps. Keskimääräinen elinaika alkaa ensin pienentyä, kun I_2 pienenee, mutta nousee heti 400 K:n jälkeen takaisin alkuperäiseen arvoonsa τ_1 :n kasvaessa. Sitä vastoin S-parametri ei seuraakaan $\bar{\tau}$:n muutoksia, vaan jatkaa pienenemistään jopa bulk-arvon alapuolelle 460 K:ssä.

Lämpötila-alueella 480 K - 720 K parametrit pysyvät vakioina. Elinaika τ_1 alkaa pienentyä 720 K:n jälkeen ja saavuttaa bulk-arvon 900 K:ssä. Kun τ_1 pienenee, havaitaan I_2 :n aluksi hieman kasvavan. Sama ilmiö nähtiin raudassa 480 K:ssä, kun hiilivakanssiparit hajosivat ja vakanssikertymien määrä kasvoi (ks. luku 7). Keskimääräinen elinaika



Kuva 36. Positronien keskimääräiset elinajat ja Dopplermittausten S-parametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona neutronisäteilytettyssä epäpuhtaassa (F) ja puhtaassa (G) niobinäytteessä.



Kuva 37. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona neutronisäteilytetyssä epäpuhtaassa niobissa (F).

noudattelee τ_1 :n muutoksia, mutta S-parametri sen sijaan alkaa kasvaa kohti bulk-arvoa, kun τ_1 pienenee.

Ilmiö, jossa S-parametri ei noudata $\bar{\tau}$:n muutoksia, on hyvin harvinainen. Vertaamalla keskenään kuvia 36 ja 37 huomataan, että τ_1 :n kasvaessa välillä 400 K - 450 K S-parametri pienenee ja τ_1 :n pienetessä 720 K:stä lähtien S-parametri kasvaa. Elinajan τ_1 kasvu voidaan selittää monovakanssityyppisten defektien lisääntymisenä. Se on puolestaan mahdollista, koska osa vakanssikertymistä hajoaa juuri ennen 400 K:ä (I_2 pienenee). Vakanssit eivät kuitenkaan voi säilyä yksinään stabiileina korkeisiin lämpötiloihin. Sen sijaan vakanssin ja epäpuhtausatomien tai -atomien muodostama kompleksi voisi pysyä stabiilina 700 K:iin saakka. Tällainen kompleksi voisi myös selittää S-parametrin käyttäytymisen. Positronien annihiloituessa kaasuatomien kuorielektronien kanssa S-parametri saattaa pienentyä. Niobin vakanssin sisältämät kevyet epäpuhtaudet eivät toisaalta paljon pienennä positronien elinaikaa. Elinajan pysyminen lähellä vakanssielinaikaa johtuu myös kompleksin epäsymmetrisestä rakenteesta, eli kaasuatomit eivät sijoitu keskelle vakanssia, vaan lähelle oktaedrikoloja vakanssin ympärillä /38, 64/ (vrt. positronien elinaikaan raudan hiilivakanssiparissa luvussa 7.2). Elinajan τ_1 kasvaminen sulkee pois mahdollisuuden, että S-parametrin pieneneminen johtuisi positronien annihilaatioista epäpuhtausatomien muodostamisesta klustereissa.

Edellä oletettiin osan klustereista hajoavan vakansseiksi hieman 400 K:n alapuolella. Toinen mahdollisuus olisi kertymien romahtaminen dislokaatioiksi, jotka ovat stabiileita korkeisiin lämpötiloihin. Positronien elinajan dislokaatioissa arvellaan olevan vain vähän pienempi kuin vakansseissa /6/. Vastaavasti myös S-parametrin arvot ovat sekä dislokaatioissa että vakansseissa samaa luokkaa. S-parametrin pieneneminen edellyttäisi siten myös dislokaatioiden tapauksessa epäpuhtausatomien vaikutusta. Dislokaatiot hajoavat kuitenkin yleensä vasta vakanssikertymiä korkeammissa lämpötiloissa /37/. Niiden dissosioituessa ei myöskään

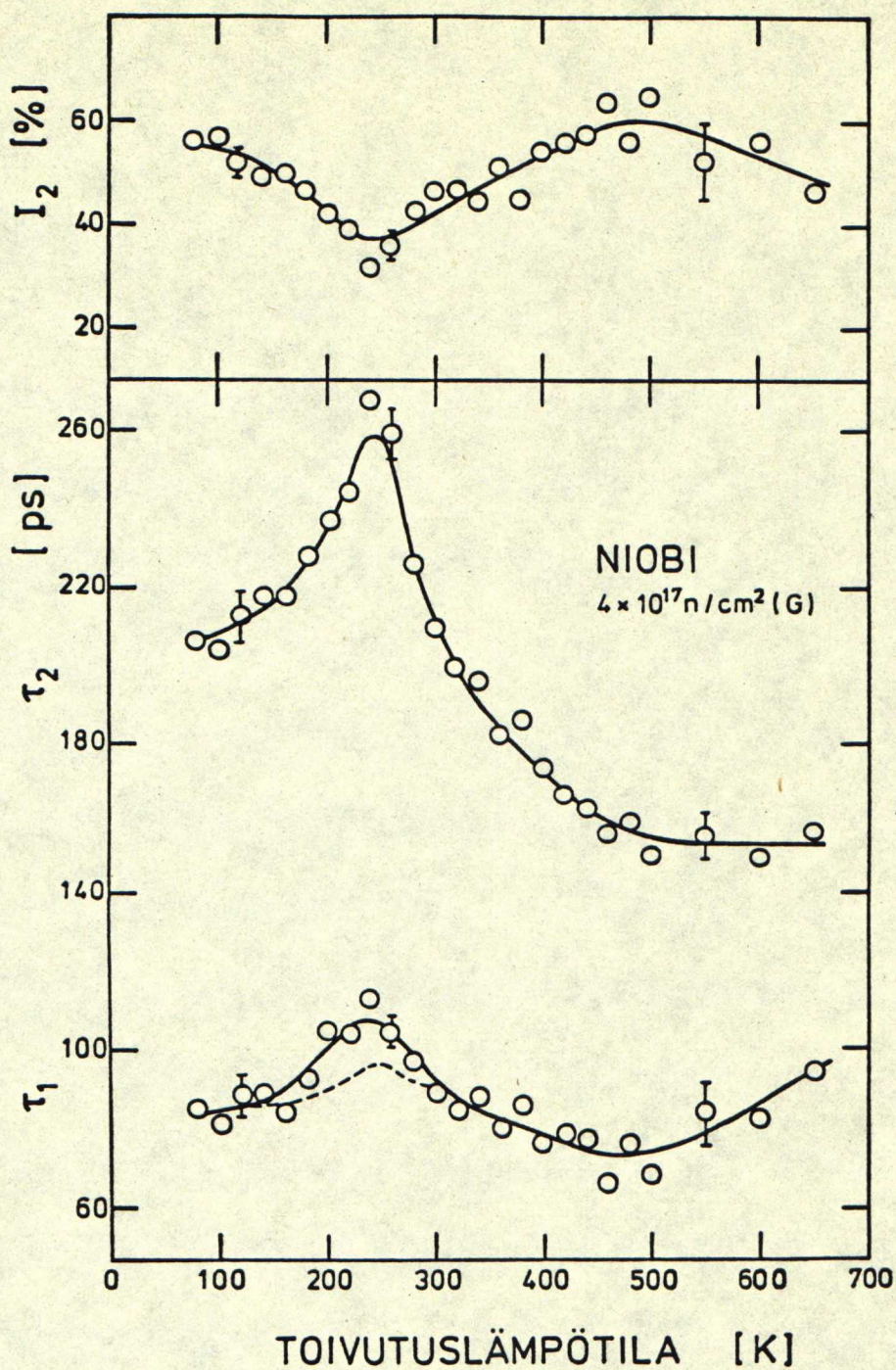
vapaudu vakansseja hilaan, joten esitetty vaihtoehto on melko epätodennäköinen.

Näytteen F materiaalin puhtaudesta ennen säteilytystä ei ole tietoja. Se saattaa sisältää erilaisia keveitä kaasumaisia epäpuhtauksia (H, He, O ja N). Elinajan τ_1 kasvu ja S-parametrin pieneneminen tapahtuvat hieman 400 K:n yläpuolella. Viitteiden /59-61, 68/ mukaan happi alkaa liikkua juuri kyseisessä lämpötilassa, joten todennäköisesti nimenomaan happi muodostaa komplekseja vakanssien kanssa.

8.2.2 Neutronisäteilytetty puhdas niobi

Säteilytyksen jälkeen mitatut positroniparametrit näytteessä G (ks. kuvat 36 ja 38) ovat $\tau_1 = 85$ ps, $\tau_2 = 205$ ps, $I_2 = 55$ % sekä $\bar{\tau} = 150$ ps. Epäpuhtaan F-näytteen tapauksessa keskimääräinen elinaika oli noin 170 ps. Se sisältää siten enemmän defektejä kuin puhdas G-näyte, vaikka sen säteilytysannos oli kaksi kertaa pienempi. Tämä selittyy F-näytteen kaasuatomeilla, jotka stabiloivat osan syntyneistä säteilyvaurioista /61, 62, 64, 68/. τ_2 kuvaa positronien keskimääräistä elinaikaa törmäyskaskadin sisältämissä vakansseissa ja pienissä klustereissa. Elinaika τ_1 yhtyy kaavan (15) teoreettiseen arvoon, joten kaikki positronien näkemät defektit sisältyvät τ_2 :een.

Positronien elinaika τ_2 kasvaa hieman jo välillä 80 - 160 K. Voimakkain nousu tapahtuu kuitenkin lämpötiloissa 180 - 260 K, missä myös keskimääräinen elinaika nousee noin 10 ps. Elinajan kasvu voidaan selittää ainoastaan kiteen aukkotyyppisten defektien suurenemisena. Se puolestaan on mahdollista vain, jos vakanssit ovat liikkuvia ja voivat kertyä vakanssikertymiksi. Lämpötilaväli 180 - 260 K kuuluu siten niobin III-vaiheeseen. Sen aikana intensiteetti I_2 pienenee; vakanssien liikkuesssa ja muodostaessa kertymiä. Osa niistä poistuu näytteestä. Elinaika τ_1 seuraa kaavan (15) mukaisesti τ_2 :n ja I_2 :n muutoksia.



Kuva 38. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona neutronisäteilytetyssä puhtaassa niobissa (G).

Välittömästi τ_2 :n saavutettua maksimiarvonsa (~ 260 ps) se alkaa hyvin voimakkaasti laskea ja saavuttaa lopulta arvon 155 ps 500 K:ssä. Elinajan pienenemisen johdosta intensiteetti I_2 kasvaa 30 %:sta 60 %:iin. Keskimääräinen elinaika ja S-parametri käyttäytyvät samalla tavoin ja pienenevät bulkarvoihinsa 500 K:iin mennessä. Kuvasta 36 nähdään siten selvästi, kuinka suuri vaikutus epäpuhtauskaasuilla on säteilyvaurioiden toipumiseen. Epäpuhtaassa F-näytteessä $\bar{\tau}$ saavuttaa bulk-arvon vasta noin 400 K:ä korkeammassa lämpötilassa kuin puhtaassa G-näytteessä.

Klustereiden hajoaminen 260 K:n jälkeen voi tapahtua kahdella eri tavalla. Joko ne dissosioituvat vakansseiksi tai romahtavat dislokaatioiksi. Dislokaatiot syntyvät yleensä ainoastaan hyvin suurista vakanssikertymistä. Tässä tapauksessa positronien elinaika $\tau_2 \approx 260$ ps, eli kertymissä on vain 3 - 5 vakanssia (vrt. taulukko 1). Näin pienet klusterit hajoavat todennäköisimmin vakansseiksi, jotka sitten poistuvat näytteestä. Tähän viittaa sekin, että keskimääräinen elinaika pienenee hyvin nopeasti bulkarvoon. Dislokaatiot säilyisivät huomattavasti korkeampiin lämpötiloihin (esim. raudassa noin 800 K:iin asti /37/). Elinaikojen jakautuminen kahteen komponenttiin vielä 500 K:n yläpuolellakin (kuva 38) saattaa johtua hyvin pienestä vakanssimäärästä, joka on kiinnittynyt näytteessä mahdollisesti oleviin epäpuhtauksiin. Tässä tapauksessa defektien toipumista 300 K:stä lähtien onkin järkevintä seurata keskimääräisen elinajan tai S-parametrin muutoksista.

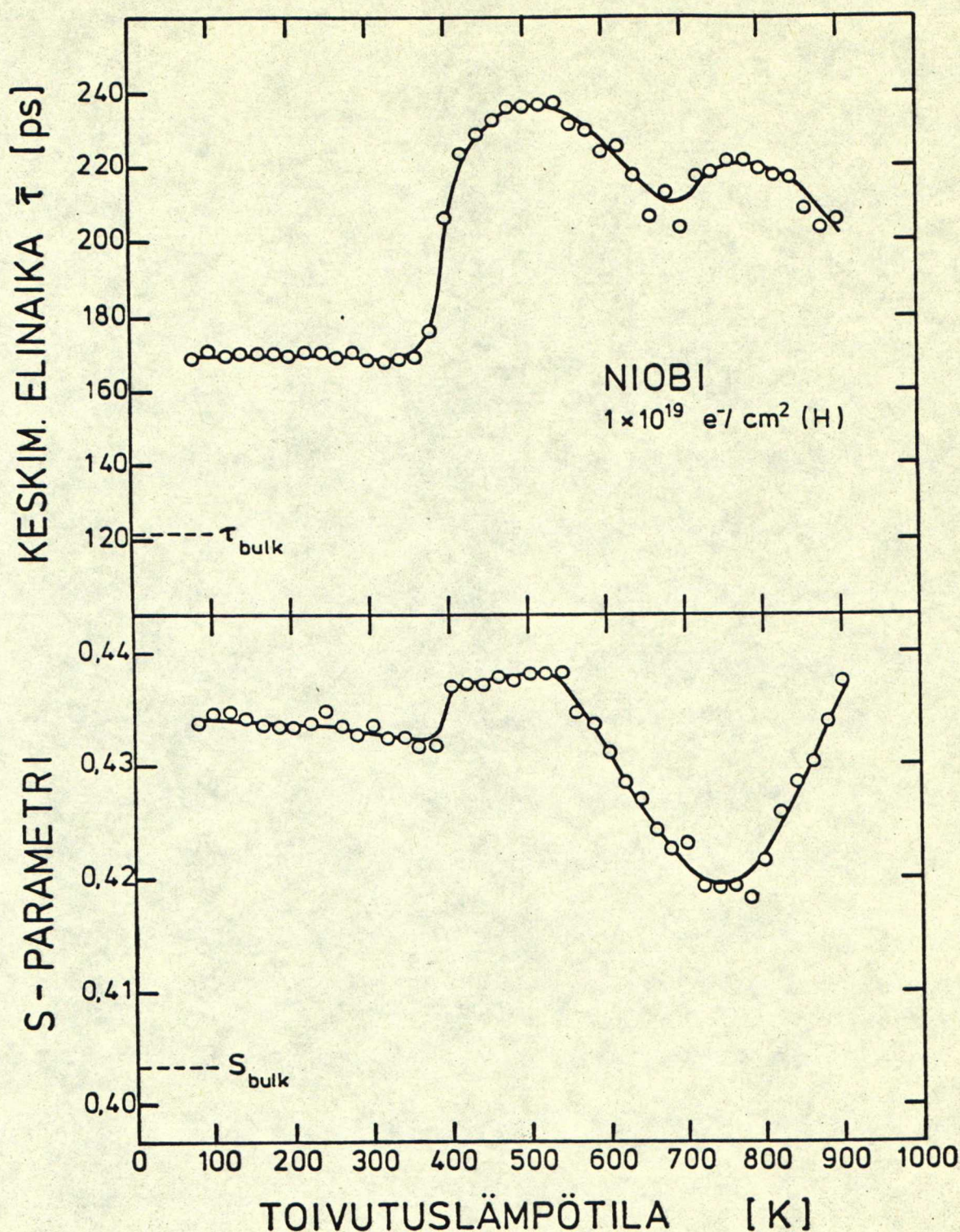
8.2.3 Elektronisäteilytetty puhdas niobi

Elektronisäteilytyksen synnyttämät vakanssit ovat tasaisesti jakautuneita näytteisiin. Säteilytys ei synnytä törmäyskaskadeja eikä di- tai trivakansseja. Suuren annoksen vuoksi elektronisäteilytetyssä niobissa vakanssityyppisten virheiden konsentraatio on niin suuri, että kaikki positro-

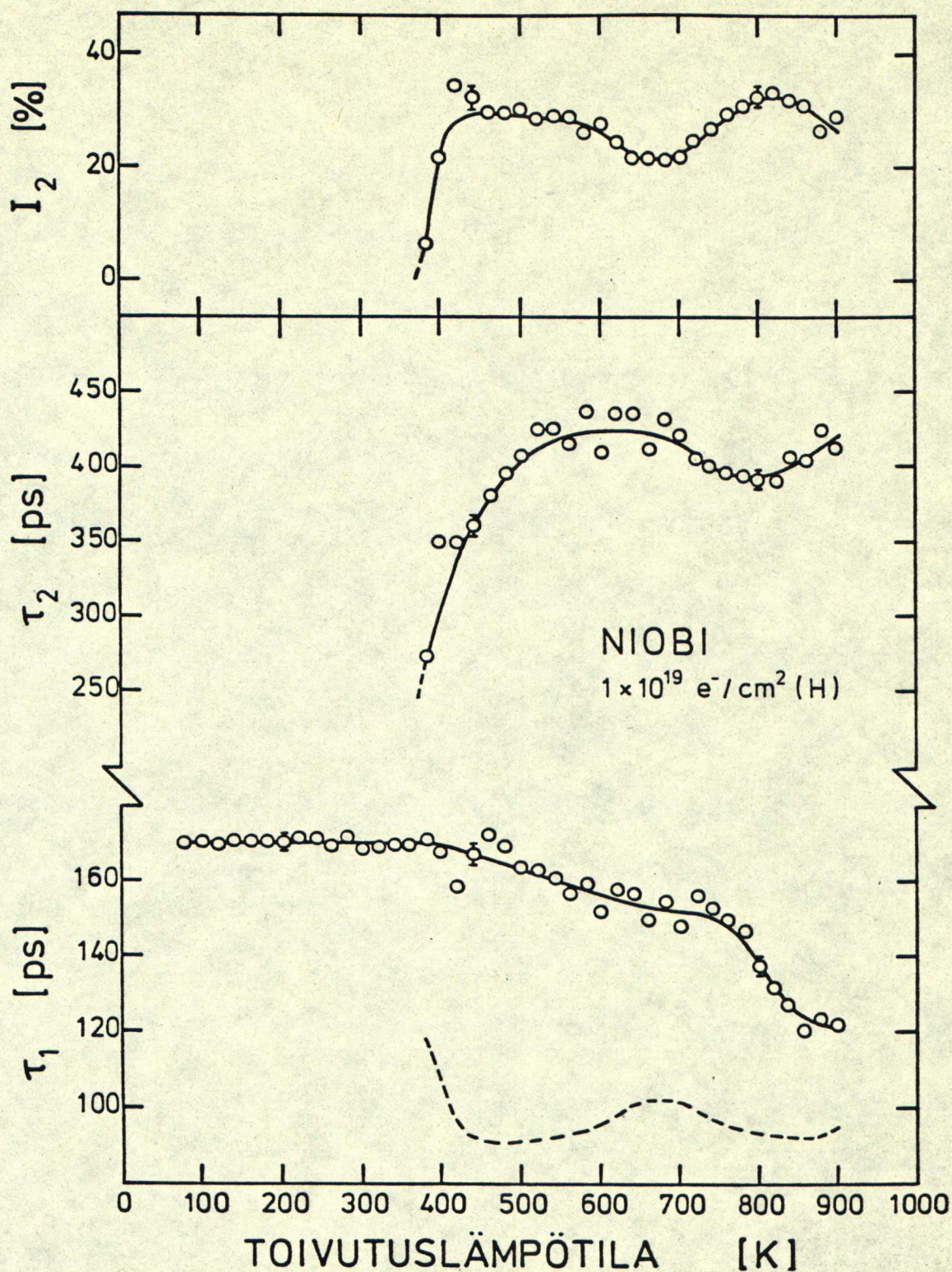
nit loukkuuntuvat niihin. Elinajakautuma on siten yksiekspONENTTINEN, kuten myös kuvasta 35 voidaan nähdä. Elinajan arvoksi saadaan $\tau_1 = \bar{\tau} = 170$ ps. Kuvista 39 ja 40 huomataan tämän elinajan pysyvän vakiona 380 K:iin asti. Elektronisäteilytetyssä näytteessä ei siis havaita III-vaihetta välillä 180 K - 260 K, kuten edellä käsitellyissä n-säteilytetyissä näytteissä sekä myös Schultzin mittaamissa e^- -säteilytetyissä niobeissa /66, 68/. Sen sijaan lämpötilavälillä 380 K - 420 K spektreihin ilmestyy selvä pitempi elinajakomponentti, joka nousee 500 K:iin mennessä arvoihin $\tau_2 = 425$ ps ja $I_2 \approx 30$ %. Samalla keskimääräinen elinaika kasvaa 235 ps:iin, ja myös S-parametrin arvo nousee hyppäysenomaisesti. Kuten kuvasta 35 nähdään, uusi elinajakomponentti erottuu spektreistä hyvin selvästi. Elinajan τ_2 kasvu 380 K:n yläpuolella voidaan selittää vain positronien loukkuuntumisella suuriin aukkotyyppisiin defekteihin eli vakanssikertymiin.

Niobin III-vaiheen lämpötilaksi on mm. viitteissä /73 ja 74/ ilmoitettu 400 K - 450 K. Se on kuitenkin myöhemmin kiistetty ja todistettu väärän tulkinnan johtuneen hapen liikkumisesta /59, 60, 62, 68/. Ainoat mittaustulokset, jotka ovat samankaltaisia H-näytteen tulosten kanssa 400 K:iin asti, ovat Schultzin mittaamat e^- -säteilytetyjen happi- ja typpi-pitoisten niobien jäännösresistiivisyydet (ks. kuva 33) /68/. Hän arveli, että O- ja N-atomit siirtävät III-vaiheen 390 K:iin (ks. 8.1). H-näyte sen sijaan tuskin sisälsi kyseisiä kaasuatomeja riittävästi stabiloimaan säteilytyksen synnyttämät vakanssit. Tähän viittaa sekin, että G- ja H-näytteet oli valmistettu samasta materiaalista, eikä n-säteilytetyssä näytteen toipumisessa havaittu hapen tai typen vaikutusta (ks. 8.2.2). Toisaalta on kuitenkin huomattava, että esim. n-säteilytetyssä raudassa ei pienillä hiilimäärillä ole vaikutusta III-vaiheeseen päinvastoin kuin e^- -säteilytetyissä näytteissä /37, 71/.

Kuvasta 32 nähdään vedyn diffundoituvan niobiin jo hyvin alhaisissa lämpötiloissa. H-näyte säteilytettiin nestemäi-



Kuva 39. Positronien keskimääräiset elinajat ja Doppler-mittausten S-parametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona elektronisäteilytetyssä puhtaassa niobissa (H).



Kuva 40. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona elektronisäteilytetyssä niobissa (H).

sessä vedyssä, joten on mahdollista, että vety liukeni tällöin näytteeseen. Schultz onkin yksityisessä tiedonannossaan arvellut, että vety-ytimet (protonit) ovat voineen kulkeutua elektronisuihkun synnyttämän sähkövirran mukana näytteeseen. Kirjeessään Schultz on lisäksi ilmoittanut, että viitteessä /68/ mainitut O- ja N-pitoiset niobit ovat todennäköisesti sisältäneet myös vetyä. Schultzin mittaamissa puhtaissa niobinäytteissä havaittiin III-vaihe 250 K:ssä /66, 68/. Kyseiset näytteet oli säteilytetty nestemäisessä heliumissa, joten ne pysyivät puhtaina myös säteilytyksen aikana. Niobin III-vaihe voidaan siten Schultzin tulosten ja tässä työssä mitattujen n-säteilytettyjen näytteiden tulosten perusteella sijoittaa lämpötilavälille 180 K - 260 K. Vetyatomit liikkuvat niobissa jo ennen vakansseja, joten ne loukkuuntuessaan vakansseihin stabiloivat ne. Tällöin III-vaihe saattaa siirtyä korkeampiin lämpötiloihin, koska vakanssit pääsevät liikkeelle vasta vety-vakanssi-kompleksien hajotessa.

Välillä 80 K - 380 K positronit loukkuuntuvat 100 %:sti. Elinaika $\bar{\tau} = 170$ ps vastaa siis edellä esitetyn perusteella positronien elinaikaa vakanssin ja vetyatomin tai-atomien muodostamassa kompleksissa. Positroninien elinaika puhtaassa vakanssissa on ilmeisesti vain hieman suurempi (~ 5 ps) kuin vetyä sisältävissä vakansseissa, sillä pienet epäpuhtaudet ($Z = 1$) eivät voi paljon kasvattaa vakanssin elektronitiheyttä. Tämä johtuu toisaalta myös kompleksien epäsymmetrisestä rakenteesta /38, 64/.

Elinaika τ_1 pienenee ainoastaan 10 ps välillä 400 K - 720 K. Kuvaan 40 piirretty katkoviiva (kaava (15)) kulkee koko ajan τ_1 :n alapuolella, joten näytteessä on klustereiden lisäksi myös epäpuhtauksiin sitoutuneita vakansseja. Lämpötila-alueella 550 K - 660 K intensiteetti I_2 pienenee 30 %:sta noin 20 %:iin, mikä näkyy myös $\bar{\tau}$:n ja S-parametrin pienenemisenä. I_2 kasvaa uudelleen 700 K:n yläpuolella saavuttaen maksimin (~ 33 %) 820 K:ssä. Sen jälkeen se alkaa laskea (mittaussarja keskeytettiin 900 K:iin näytteelle tulevaisuu-

nessa suoritettavien tasapainolämpötilamittausten vuoksi). Keskimääräinen elinaika seuraa tarkasti I_2 :n muutoksia. Sen sijaan S-parametri käyttäytyy jälleen aivan päinvastoin kuin $\bar{\tau}$ 700 K:n yläpuolella. S-parametri jatkaa pienenemistään 760 K:iin saakka, vaikka $\bar{\tau}$ samanaikaisesti kasvaa. 800 K:n yläpuolella vuorostaan S-parametri kasvaa hyvin voimakkaasti, kun taas $\bar{\tau}$ pienenee. Elinaika τ_1 laskee 150 ps:sta 120 ps:iin välillä 760 K - 900 K.

Intensiteetti I_2 pieneneminen 550 K:ssä voi johtua joko klustereiden hajoamisesta tai epäpuhtausatomien liikkumisesta ja kertymisestä klustereiden ympärille estäen positronien loukkuuntumisen. Tällainen ilmiö nähdään esim. raudan hiilivaiheessa. Koska I_2 kasvaa 800 K:ssä jopa suuremmaksi kuin, mitä se oli välillä 400 K - 550 K, on klustereiden dissosioituminen hyvin epätodennäköistä 550 K:n ja 660 K:n välillä. Viitteiden /60, 68/ tulosten mukaan typpi alkaa liikkua 550 K:ssä. Typpeä näytteeseen puolestaan voi diffundoitua jokaisen 550 K:n yläpuolella suoritettun lämpökäsittelyn aikana, koska uunia ei ollut mahdollista puhdistaa kuin ainoastaan $\sim 10^{-2}$ torrin vakuumiin ennen heliumatmosfäärissä suoritettua hehkutusta. Uunissa saattoi olla siten myös pieni määrä typpeä. Näin ollen on mahdollista, että juuri typpi-atomit varjostavat osan klustereista estäen positronien loukkuuntumisen niihin välillä 550 K - 660 K.

S-parametrin pieneneminen alkaa 550 K:ssä, kun positronien loukkuuntuminen vakanssikertymiin vähenee typpiatomien vaikutuksesta. I_2 :n lasku pysähtyy kuitenkin jo 640 K:ssä ja se alkaa kasvaa 700 K:n yläpuolella. S-parametri sitä vastoin pienenee aina 760 K:iin saakka. Ilmeisesti osa typpi-atomeista loukkuuntuu myös vety-vakanssi-komplekseihin. Tällöin S-parametri pienenee hyvin voimakkaasti kuten F-näytteen tapauksessa hapen vaikutuksesta. Elinajan τ_1 jyrkkä putoaminen välillä 760 K - 900 K aiheutuu ilmeisesti kaasuatomien ja vakanssien muodostamien kompleksien hajoamisesta. Tällöin S-parametri kasvaa hyvin jyrkästi.

Taulukko 5. Vapaiden A_f sekä kaasuatomien ja vakanssien muodostamiin komplekseihin (A_{K-V}) tai vakanssikertymiin (A_{cl}) loukkuuntuneiden positronien osuudet toivutuslämpötiloissa $T_{HEH} = 760$ K ja 900 K. Viimeisessä sarakkeessa ovat mitattujen S-parametrien arvot.

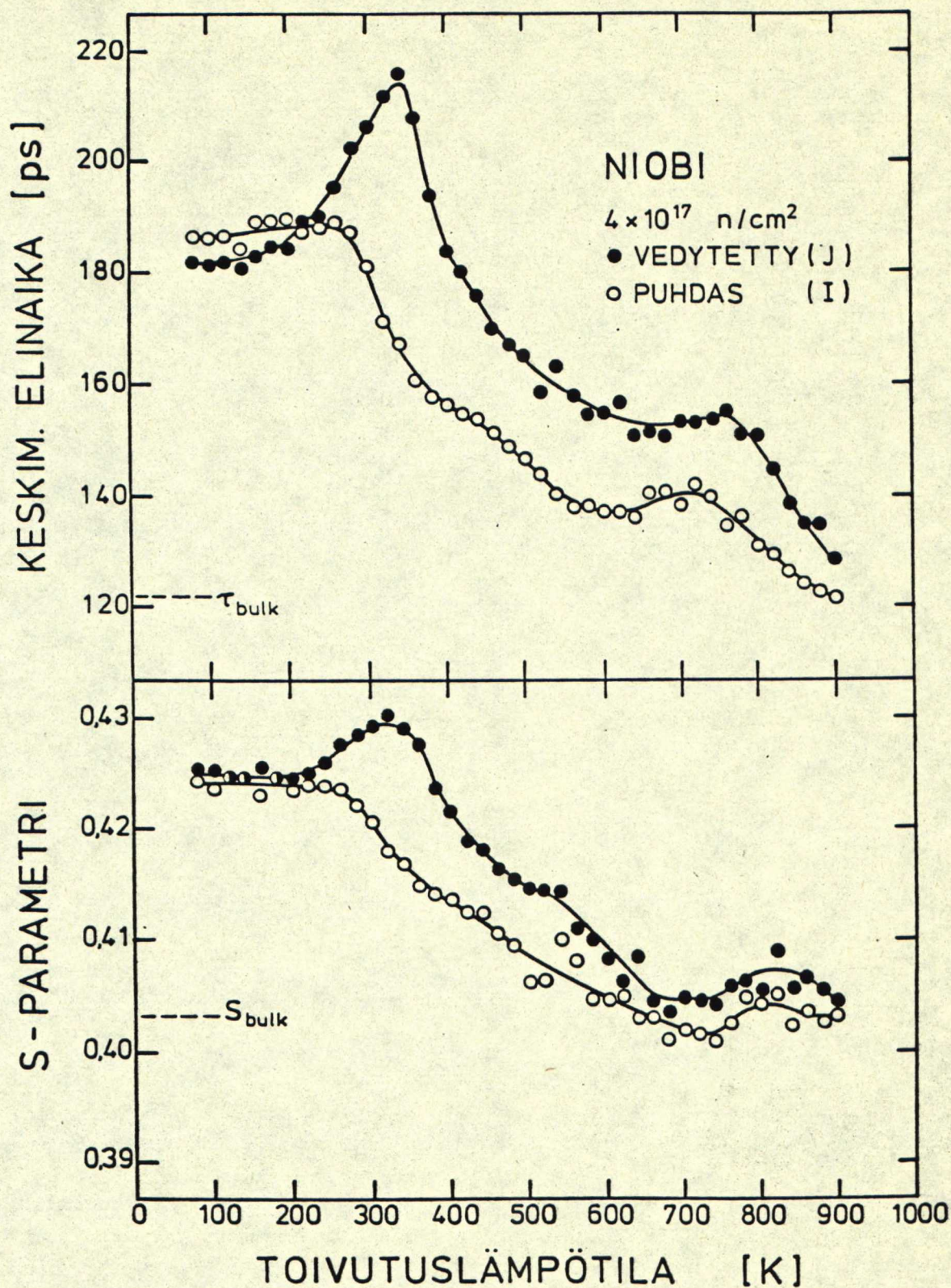
T_{HEH} [K]	A_f	A_{K-V}	A_{cl}	S
760	0,22	0,51	0,27	0,419
900	0,50	0,25	0,25	0,437

S-parametrinarvo koostuu kaavan (38) mukaan summasta $S = A_f S_f + A_{K-V} S_{K-V} + A_{cl} S_{cl}$, missä alaviitteet kuvaavat positronien annihiloitumista vapaina (f), komplekseissa (K-V) tai vakanssikertymissä (cl). Kertoimet, A_i , eri tapauksissa voidaan laskea kaavoilla (39) ja (40). Taulukossa 5 ovat laskettujen kertoimien sekä myös mitattujen S-parametrien arvot 760 K:ssä ja 900 K:ssä. A_{K-V} pienenee puolella välillä 760 K - 900 K, jolloin A_f päinvastoin kasvaa kaksinkertaiseksi. Kerroin A_{cl} pysyy lähes vakiona ($A_f + A_{K-V} + A_{cl} = 1$). Koska S:n arvo kasvaa 760 K:n yläpuolella, merkitsee se edellisen perusteella, että S_{K-V} on pienempi kuin S-parametrin bulk-arvo (S_f). Ilmiö saattaa johtua positronien annihiloitumisesta vakanssissa olevien kaasuatomien kuorielektronien kanssa. Neutronisäteilytetyn F-näytteen tapauksessa A_{K-V} oli niin suuri, että S-parametri meni jopa bulk-arvonsa alapuolelle.

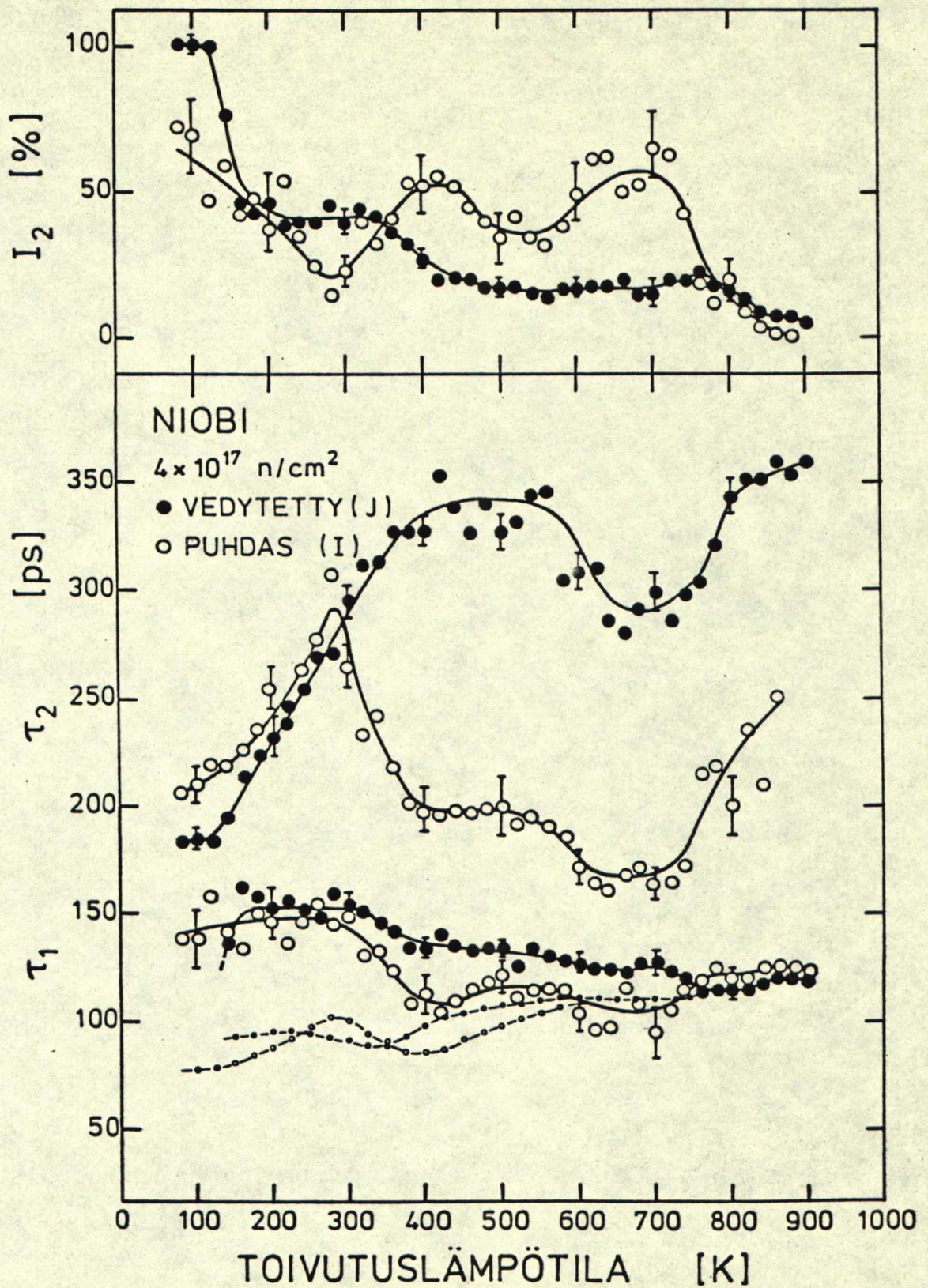
Elektronisäteilytetylle niobille suoritettiin eräissä lämpökäsittelypisteissä positronimittaukset sekä nestetyypen että huoneenlämpötilassa. Tulokset on esitetty liitteessä 2. Viimeisessä sarakkeessa ovat ominaisloukkuuntumisnopeuksien suhteet $v_{cl,300K}/v_{cl,77K}$ (ks. kuku 7.3). Suhteiden arvot ovat hehkutuslämpötiloissa 780 K, 860 K ja 900 K vastaavasti 1,08, 1,43 ja 1,64. Ne riippuvat siten hyvin voimakkaasti toivutuslämpötilasta päinvastoin kuin rautanäytteiden tapauksessa. Ilmiö johtuu ilmeisesti kaasuatomien ja vakanssien muodostamista komplekseista. Koska esim. hehkutuslämpötilassa 780 K elinaika τ_1 on 10 ps:a pienempi mitattuna huoneenlämpötilassa kuin nestetypessä, niin kaavalla (31) laskettuna myös κ_v on huomattavasti pienempi. Tämä puolestaan vaikuttaa κ_{cl} :n arvoihin (kaava (32)) pienentäen eroa 300 K:n ja 77 K:n mittausten välillä. Siten ominaisloukkuuntumisnopeuksien suhteeksi kyseisissä lämpötiloissa saadaan todellista alhaisempi arvo. Parempi tulos suhteelle saadaan sijoittamalla κ_v :lle molemmissa mittaustilastoissa sama arvo (esim. kaavalla (31) laskettujen κ_v :ien keskiarvo). Näin saadaan tuloksiksi edellä mainituissa toivutuslämpötiloissa suhteet 1,43, 1,42 ja 1,50.

8.2.4 Neutronisäteilytetty puhdas ja vedytetty niobi

Edellä esitettyjen mittaustulosten ristiriitaisuuksien selvittämiseksi säteilytettiin neutroneilla samanaikaisesti kaksi näytettä (I ja J). Molemmat olivat samaa materiaalia kuin G- ja H-näytteet, mutta J-näyte vedytettiin ennen säteilytystä (ks. 6.1). Tarkoitus oli siten seurata vetyatomien vaikutusta hilavirheiden toipumiseen verrattuna puhtaaseen niobiin. Lämpökäsittelyt suoritettiin 500 K:n yläpuolella molemmille näytteille samanaikaisesti, jotta uunissa mahdollisesti olevien epäpuhtauskaasujen (O, N) diffundoituminen näytteisiin olisi ollut saman suuruista. Positronien mittaustulokset on esitetty kuvissa 41 ja 42.



Kuva 41. Positronien keskimääräiset elinajat ja Doppler-mittausten S-parametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona neutronisäteilytettyssä puhtaassa ja vedytettyssä niobissa (I ja J).



Kuva 42. Positronien elinaikaparametrit isokronisen lämpökäsittelyn funktiona neutronisäteilytetyssä puhtaassa ja vedytetyssä niobissa (I ja J).

Näytteen I positroniparametrit 80 K:ssä ovat:

$\tau_1 = 140$ ps, $\tau_2 = 205$ ps, $I_2 = 70$ % ja $\bar{\tau} = 185$ ps. Elinaika τ_2 on sama kuin G-näytteen tapauksessa, mutta parametrit I_2 ja $\bar{\tau}$ ovat selvästi suuremmat. Kaavalla (17) laskettuna positronien loukkuuntumisnopeus onkin lähes kaksinkertainen I-näytteessä. I-näytteen defektikonsentraatio on siten huomattavasti suurempi kuin G-näytteen, vaikka säteilytysajat olivat yhtä pitkät. Näytteiden G ja I säteilytysten välisenä aikana Triga-reaktoriin vaihdettiin useita uusia polttoainesauvoja, minkä seurauksena neutronivuo säteilytyspositiossa ilmeisesti kasvoi ja I-näyte sai siten suuremman neutroniannoksen.

Vertaamalla kuvia 38 ja 42 havaitaan puhtaiden niobien G ja I toipumakäyrien olevan hyvin samanmuotoiset 400 K:iin saakka. Vakanssien migraatio tapahtuu välillä 180 K - 260 K (III-vaihe). Sen jälkeen vakanssikertymät alkavat välittömästi dissosioitua vakansseiksi (τ_2 ja $\bar{\tau}$ pienenevät). Lämpötilan 400 K yläpuolella havaitaan toipumisessa kuitenkin selviä eroja. I-näytteen tapauksessa keskimääräinen elinaika ei pienene bulk-arvoon 500 K:ssä, vaan vasta lähellä 900 K:ä (vrt. F-näyte). Elinaika τ_2 saturoituu 200 ps:iin välillä 400 K - 550 K, eli näytteeseen jää pieniä vakanssikertymiä. Intensiteetti I_2 pienenee 450 K:ssä 55 %:sta 40 %:iin, jolloin τ_1 vastaavasti hieman kasvaa (~ 8 ps). Ilmiö johtuu todennäköisesti jäljelle jääneiden klustereiden dissosioitumisesta. Toinen mahdollisuus olisi, että näytteeseen on lämpöpulssien aikana päässyt happea, joka liikkuu ~ 450 K:ssä /59-61, 68/ ja kertyy klustereiden ympärille estäen positronien loukkuuntumisen. Tällöin pitäisi kuitenkin myös τ_1 :n pienentyä, kuten tapahtuu hiilen liikkeessa raudassa.

Toipumavaiheessa välillä 550 K - 600 K τ_2 pienenee 165 ps:iin ja I_2 kasvaa samalla lähes 60 %:iin. Elinaika τ_1 on 600 K:iin asti huomattavasti suurempi kuin kaavalla (15) lasketut teoreettiset arvot, mikä jälleen merkitsee epäpuhtausatomien ja vakanssien muodostamien kompleksien olemassaoloa. On huomattava, että välillä 600 K - 740 K elinaika $\tau_2 \approx 165$ ps kuvaa näitä komplekseja ($\tau_2 < \tau_v$), sillä vakans-

sikertymiä vastaava elinaika katoaa välillä 590 K - 600 K. Lämpötilan 720 K yläpuolella I_2 pienenee jyrkästi (kompleksit dissosioituvat) τ_2 :n samalla kasvaessa hyppäyksenomaisesti noin 220 ps:iin uusien klustereiden syntyessä. Samalla $\bar{\tau}$ pienenee S-parametrin päinvastoin kasvaessa, eli jälleen havaitaan sama ilmiö kuin myös F- ja H-näytteiden kompleksien dissosioituessa.

Vedytetyssä J-näytteessä mitatut positronien elinaikajakautumat olivat yksiekspONENTTISIA välillä 80 K - 120 K elinajan ollessa $\tau_2 = \bar{\tau} = 180$ ps (ks. kuvat 41 ja 42 sekä spektri kuvassa 34). Vetyatomit ovat stabiloineet suuren osan säteilytyksen synnyttämistä vakansseista, jolloin di- ja trivakanssien osuudet törmäyskaskadissa ovat pienentyneet. Tällöin positronien elinaika pienenee verrattuna elinaikaan puhtaiden niobien kaskadissa ($\tau_2 \approx 205$ ps). Vetyatomien defektejä stabiloiva vaikutus vähentää virheiden spontaanin rekombinoitumisen määrää säteilytyksen aikana. Tällöin defektikoncentraatiot kasvaa niin suureksi, että kaikki positronit loukkuuntuvat. $\bar{\tau} = 180$ ps on edellisen perusteella yläliikiarvo positronien elinajalle niobin vakanssissa. Elektronisäteilytetyn niobin mittaustuloksista saatiin alaliikiarvoksi $\tau_v \geq 170$ ps (ks. 8.2.3).

Elektronisäteilytetyssä näytteessä vetyatomit siirsivät III-vaiheen 380 K:iin. Neutronisäteilytetyn, vedytetyn Nb-näytteen tapauksessa vakanssit liikkuvat kuitenkin samassa lämpötilassa kuin puhtaiden niobien vakanssit (ks. kuvat 41 ja 42). Elinajat τ_2 ja $\bar{\tau}$ sekä S-parametri kasvavat lähes lineaarisesti välillä 160 K - 350 K. Samalla intensiteetti I_2 pienenee 100 %:sta 40 %:iin vakanssien muodostaessa klustereita ja osan niistä poistuessa näytteestä. Vetyatomit eivät siten pysty n-säteilytetyssä niobissa siirtämään III-vaihetta korkeampiin lämpötiloihin. Se johtuu törmäyskaskadin erittäin suuresta paikallisesta vakanssitiheydestä. Vakanssien tarvitsee liikkua vain hyvin lyhyt matka muodostaakseen kertymän. Lisäksi, jos oletetaan vetyatomien olevan tasaisesti jakautuneena näytteeseen, niin törmäyskaskadien sisällä vety-

konsentraatio on suhteellisen pieni ja osa vakansseista saat-
taa siten olla vapaina (vedyttömiä). Myös n-säteilytetyjen,
hiilipitoisten rautanäytteiden törmäyskaskadeissa hiilikonsen-
traation on päätelty olevan hyvin pieni /75/.

Kuvasta 42 nähdään vetyatomien vaikutus vakanssikertymien
muodostumiseen. Puhtaassa niobissa klustereiden kasvu pysäh-
tyy jo 280 K:iin, minkä jälkeen ne alkavat välittömästi hajo-
ta. Vedytetyssä niobissa klustereiden koko (τ_2) kasvaa 400
K:iin saakka, ja ne dissosioituvat vasta 800 K:n yläpuolella
lopullisesti. Vetykaasu on siten erittäin tehokas aukkotyypp-
pisten defektien stabiloija. Lämpötilavälillä 350 K - 400 K
 I_2 tosin pienenee 20 %:iin osan klustereista hajotessa. Nio-
bissa oleva vetymäärä ei siten pysty stabiloimaan kaikkia
syntyneitä vakanssikertymiä. I_2 :n pieneneminen näkyy vastaa-
vasti $\bar{\tau}$:n ja S-parametrin voimakkaana laskuna 350 K:stä läh-
tien. Kuvasta 41 nähdään myös $\bar{\tau}$:n ja S-parametrin kasvavan
paljon suuremmiksi vedytetyssä niobissa ja niiden alkavan toi-
pua vasta noin 100 K:ä korkeammassa lämpötilassa kuin puhtaas-
sa näytteessä.

J-näytteessä elinaika τ_2 pienenee 340 ps:sta 290 ps:iin
välillä 550 K - 650 K. Samalla S-parametri alkaa pudota hyvin
nopeasti kohti bulk-arvoa. Sen sijaan $\bar{\tau}$ pienenee huomattavasti
hitaammin. Myös puhtaan I-näytteen tapauksessa τ_2 pieneni
jyrkästi kyseisellä lämpötila-alueella. Kyseessä saattaa jäl-
leen olla typen diffundoituminen näytteisiin lämpöpulssien
aikana, kuten nähtiin jo elektronisäteilytetyyn niobin yhtey-
dessä. Typpiatomit kertyvät klustereihin, jolloin τ_2 pienenee.
J-näytteessä τ_1 pienenee 700 K:n yläpuolella kaasu-vakanssi-
kompleksien hajotessa, ja jälleen havaitaan S-parametrin kas-
vavan, kun $\bar{\tau}$ sitävastoin pienenee.

8.3 Yhteenvedo niobimittauksista

Neutronisäteilytyksen jälkeen mitatut niobinäytteet sisältävät vakanssien lisäksi myös pieniä vakanssikertymiä, vaikka säteilytyslämpötila onkin alhaisempi kuin vakanssien migraatiolämpötila. Sama ilmiö on aikaisemmin nähty mm. Fe- ja Mo-näytteiden yhteydessä. Elektronisäteilytyksen jälkeen, 77 K:ssä, niobissa on sen sijaan puhtaasti vakanssityyppisiä hilavirheitä samoin kuin edellisessä luvussa käsitellyissä, e^- -säteilytetyissä rautanäytteissä.

Neutronisäteilytetyissä niobeissa vakanssien migraatiovaihe sijoittuu välille 180 K - 260 K. III-vaiheessa osa liikkuvista vakansseista muodostaa suuria kertymiä. Puhtaassa niobissa vakanssikertymät dissosioituvat jo 280 K:n yläpuolella hyvin nopeasti ja näyte toipuu täysin 500 K:iin mennessä. Kaasumaisilla epäpuhtauksilla (H, O, N) on erittäin suuri vaikutus vakanssien ja vakanssikertymien toipumiseen. Kaasuatomit stabiloivat kertymät siten, että ne hajoavat vasta noin 900 K:ssä. Lisäksi kaasuatomit ja monovakanssit muodostavat pysyviä komplekseja. Ne dissosioituvat 720 K:n yläpuolella, jolloin näytteeseen vapautuu vakansseja, mikä nähdään vakanssikertymien määrän pienenä kasvuna. Sama ilmiö havaittiin edellisessä luvussa hiilivakanssiparien hajotessa raudassa. Neutronisäteilytettyjen niobien mittaustuloksista voitiin lisäksi päätellä säteilyvaurioiden kannalta tärkeä seikka: huolimatta samansuuruisista säteilytysannoksista, kaasumaisia epäpuhtauksia sisältäneiden näytteiden hilavirhekonentraatiot ovat huomattavasti suuremmat kuin puhtaiden näytteiden.

Elektronisäteilytettyyn niobiin diffundoitui mahdollisesti säteilytyksen aikana vetyä. Vetyatomit kiinnittyvät vakansseihin stabiloiden ne aina 380 K:iin saakka. III-vaihe siirtyy siten välille 380 K - 420 K, missä vakanssit pääsevät vasta liikkumaan. Tällöin syntyy suuria vakanssikertymiä. Kaasuepäpuhtaudet stabiloivat nämä kertymät jopa 900 K:n yläpuolelle. Hyvin suuri osa monovakansseista pysyy kaasuatomei-

hin sitoutuneina myös III-vaiheen jälkeen. Samoin kuin n-säteilytetyissä, epäpuhtaissa niobeissa nämä kompleksit hajoavat 720 K:n yläpuolella.

9. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin positroniannihilaatiomenetelmällä alhaisessa lämpötilassa säteilytetyn raudan ja niobin hilavirheiden toipumista isokronisessa lämpökäsittelyssä. Positronimenetelmä on herkkä ainoastaan aukkotyyppisille hilavirheillemä. Näin on mahdollista seurata säteilytyksen synnyttämien vakanssien liikkumista ja yhteenkertymistä. Koska kevyet epäpuhtaudet eivät täysin estä positronien loukkuuntumista vakansseihin tai vakanssikertymiin, saadaan myös tietoa epäpuhtausatomien vaikutuksesta näiden hilavirheiden liikkumiseen ja toipumiseen.

Elektronisäteilytetyissä rautanäytteissä tutkittiin erityisesti hiiliatomien ja vakanssien vuorovaikutusta. Vakanssit liikkuvat 220 K:ssä, jolloin osa niistä muodostaa suuria kertymiä. Samalla syntyy kuitenkin myös hiilivakanssipareja vakanssien kiinnittyessä paikallaan oleviin hiiliatomeihin. Parit osoittautuivat hyvin stabiileiksi. Kun vapaina olevat hiiliatomit alkavat liikkua 300 K:n yläpuolella, ne kertyvät parien ja vakanssikertymien ympärille. Yhden vakanssin ympärillä saattaa lopulta olla useita hiiliatomeja.

Hiilivakanssiparien nähtiin hajoavan 480 K:ssä. Niiden dissosioituessa näytteeseen vapautuu uudelleen vakansseja, joista pieni osa muodostaa uusia vakanssikertymiä. Nämä puolestaan alkavat hajota heti 500 K:n yläpuolella, ja 600 K:ssä näyte on täysin toipunut.

Niobiin diffundoituu erittäin helposti suuria määriä kaasumaisia epäpuhtauksia. Niiden on aikaisemmin mm. jäänösresisttiivisyyssmittausten perusteella havaittu merkittävästi kasvattavan säteilytyksen synnyttämien hilavirheiden määrää verrattuna puhtaisiin näytteisiin. Sama ilmiö nähtiin

myös tässä työssä neutronisäteilytettyjen niobien yhteydessä. Kaasuatomeilla havaittiin olevan myös erittäin voimakas vaikutus hilavirheiden toipumalämpötiloihin. Niobin III-vaiheessa, välillä 180 K - 260 K, syntyvät vakanssikertymät hajoavat puhtaassa näytteessä jo 280 K:n yläpuolella. Sitä vastoin kaasumaisia epäpuhtauksia sisältävissä näytteissä vakanssikertymät säilyvät aina 900 K:iin saakka. Elektronisäteilytetyssä niobissa nähtiin vetyatomien stabiloivan säteilytyksen synnyttämät vakanssit ja siirtävän III-vaiheen 380 K:iin. Kaikissa epäpuhtaissa niobinäytteissä syntyy myös monovakanssien ja kaasuaatomien muodostamia komplekseja. Ne ovat myös hyvin pysyviä ja hajoavat vasta 720 K:n yläpuolella.

KIRJALLISUUSVIITTEET

- /1/ D.R. Olander, Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, ERDA Report TID-26711-P1, Technical Information Center, USA (1976)
- /2/ W. Schilling kokoelmassa Properties of Atomic Defects in Metals, Proc. Int. Conf. Argonne, Illinois, toim. N.L. Peterson ja R.W. Siegel, J. Nucl. Materials 69&70 (1970)
- /3/ W. Scilling, P. Ehrhart, K. Sonnenberg kokoelmassa Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, vol.1, Proc. Int. Conf. Gatlinburg Tennessee, toim. M.T. Robinson ja F.W. Young, Jr., CONF-751006-P1, USA (1975)
- /4/ J.T.E. Nihoul kokoelmassa Radiation Damage in Reactor Materials, vol.1, Proceedings of a Symposium Vienna, IAEA, Vienna (1969)
- /5/ M.T. Robinson kokoelmassa Radiation Damage in Metals, Papers presented at a Seminar of ASM, toim. N.L. Peterson ja S.D. Horkness, American Society for Metals, USA (1976)
- /6/ P. Hautojärvi, A. Vehanen, Positrons in Solids, toim. P. Hautojärvi, Topics in Current Physics 12, Springer-Verlag (1979)
- /7/ W. Brandt, R. Paulin, Phys. Rev. B 15, (1977) 2511
- /8/ R.N. West, Adv. Phys. 22, (1973) 263
- /9/ W. Brandt, J. Reinheimer, Phys. Lett. A 35, (1971) 109
- /10/ R.M. Nieminen, J. Laakkonen, Appl. Phys. 20, (1979) 181
- /11/ J.L. Campbell, Appl. Phys. 13, (1977) 365
- /12/ S. Mantl, W. Triftshäuser, Phys. Rev. B 17, (1978) 1645
- /13/ P. Hautojärvi, J. Heiniö, M. Manninen, R. Nieminen, Phil. Mag. 35, (1977) 973
- /14/ R. Nieminen, M. Puska, to be published
- /15/ P. Hautojärvi, T. Judin, A. Vehanen, J. Yli-Kaupila, J. Johansson, J. Verdone, P. Moser, Solid State Communications, 29, (1979) 855

- /16/ H.E. Schäfer, K. Maier, M. Weller, D. Herlach, A. Seeger, J. Diehl, Scripta Metall. 11, (1977) 803
- /17/ K. Rytsölä, lisensiaattityö, Tekn. fys. osasto, TKK, 1981
- /18/ P. Kirkegaard, M. Eldrup, Computer Phys. Commun., 7, (1969) 1203
- /19/ A. Vehanen, lisensiaattityö, Tekn. fys. osasto, TKK, 1978
- /20/ M. Puska, tietokonetekniikan erikoistyö, Tekn. fys. osasto, TKK, 1978
- /21/ J. Yli-Kauppila, diplomityö, Tekn. fys. osasto, TKK, 1978
- /22/ Positron Annihilation, Proceedings of the Fifth International Conference on Positron Annihilation, toimittaneet R.R. Hasiguti ja K. Fujiwara, April 8-11, 1979, Japan
- /23/ K. Maier, R. Myllylä, viitteessä /22/, ss. 829-831
- /24/ E.A. Lorch, Teh Radiochemical Centre, England, viitteessä /22/, ss. 403-406
- /25/ K. Hinode, S. Tanigawa, M. Doyama, N. Shiotani, Appl. Phys. 20, (1979) 185
- /26/ M.J. Fluss, L.C. Smedskjaer, viitteessä /22/, ss. 407-408
- /27/ M.J. Fluss, L.C. Smedskjaer, R.W. Siegel, D.G. Legnini, M.K. Chason, viitteessä /22/, ss. 97-100
- /28/ P.K. Tseng, S.Y. Chuang, Y.Y. Chang, L.S. Hsu, viitteessä /22/, ss. 167-168
- /29/ G.M. Hood, R.J. Schultz, viitteessä /22/, ss. 191-195
- /30/ P. Rice-Evans, I. Chaglar, F.A.R. El Khangi, viitteessä /22/, ss. 235-238
- /31/ D. Sgers, viitteessä /22/, ss. 93-96
- /32/ R. Ziegler, R. Myllylä, H.E. Schäfer, K. Maier, viitteessä /22/, ss. 107-109
- /33/ K. Maier, H. Metz, D. Herlach, H.E. Schäfer, A. Seeger, Phys. Rev. Letters 39, (1977) 484
- /34/ M. Bertolaccini, L. Zappa, Il nuovo cimento, 52B, (1967) 487

- /35/ L. Pöllänen, Säteililytyskryostaatin ohjausyksikön rakentaminen, tekn. fys. erikoistyö, TKK, Teknillinen fysiikan osasto (1979)
- /36/ J. Johansson, Adv. in Cryogenic Engineering, 21, (1976) 237
- /37/ A. Vehanen, Positron studies of point defect interactions in metals, väitöskirja, TKK (1981)
- /38/ R.A. Johnson, A.C. Damask, Acta Met. 12, (1964) 443
- /39/ H.E. Schäfer, P. Valenta, K. Maier, viitteessä /22/, ss. 509-514
- /40/ R.M. Nieminen, J. Laakkonen, P. Hautojärvi, A. Vehanen, Phys. Rev. B, 19 (1979) 1397
- /41/ J. Johansson, Studies of vancancy-type defects in metals, väitöskirja, TKK (1981)
- /42/ M. Kiritani, H. Takata, K. Moriyama, F. Fujita, Phil. Mag. A 40, (1979) 779
- /43/ F. Walz, H.J. Blyther, H. Kronmüller, Phys. Stat. Sol. A61, (1980) 607
- /44/ S. Takaki, H. Kimura, Scripta Metall. 10, (1976) 1095
- /45/ M. Weller, J. Diehl, P. Moser, M. Dubus, P. Hivert, in Internal friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, Ed. C.C. Smith, Pergamon, 1980, s. 181
- /46/ J. Diehl, U. Merbold, M. Weller, Scripta Metall. 11, (1977) 811
- /47/ L.J. Cuddy, Acta Metall. 16, (1968) 23
- /48/ J.R. Beeler Jr., R.A. Johnson, Phys. Rev. 156, (1967) 677
- /49/ S. Takaki, J. Fuss, H.Kugler, U. Dedek, H. Schultz, Radiation Effects, to be published
- /50/ F.E. Fujita, A.C. Damask, Acta Metall. 12, (1964) 331
- /51/ T. Takeyama, H. Takahashi in Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Ed. M.T. Robinson and F.W. Young Jr., ERDA, Oak Ridge, 1976, CONF-751006, s. 1100
- /52/ T. Takeyama, H. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan, 35 (1973) 939

- /53/ J. Verdone, A. Bourret, P. Moser, Radiation Effects, to be published
- /54/ L. De Schepper, G. Knuyt, L.M. Stals, Phys. Stat. Sol. A67, (1981) 153
- /55/ M. Weller, J. Diehl, W. Mensch, Phys. Stat. Sol. A60, (1980) 93
- /56/ C.L. Snead Jr., A.N. Goland, J.H. Kusmiss, H.C. Huang, R. Meade, Phys. Rev B 3, (1971) 275
- /57/ B. Lengeler, S. Mantl, W. Triftshäuser, J. Phys. F 8, (1978) 1691
- /58/ C.G. Chen, H.K. Birnbaum, J. Nuc. Mat. 79, (1979) 128
- /59/ M. Weller, J.X. Zhang, K. Schulze, T.S. Kê, J. Diehl, to be published in the Proc. of the 7th Int. Conf. in Internal Friction and Ultrasonic Attenuation in Solids, 6-9 July, 1981, Lausanne
- /60/ M. Weller, G.Y. Li, J.X. Zhang, T.S. Kê, J. Diehl, Acta Metall. 29, (1981) 1047
- /61/ B.S. Brown, T.H. Blewitt, T.L. Scott, A.C. Klank, J. Nuc. Mat. 52, (1974) 215
- /62/ D. Keil, W. Decker, J. Diehl, Rad. Eff. 27, (1976) 155
- /63/ P. Jung, G. Lucki, Rad. Eff. 26, (1975) 99
- /64/ A.E. Gorodetsky, A.P. Zakharow, V.M. Sharapov, V.Kh. Alimov, J. Nuc. Mat. 93, 94 (1980) 588
- /65/ Kirjassa Hydrogen in Metals I, Topics in Applied Physics 28-29, (1978), toimittaneet G. Alefeld ja J. Völkl
- /66/ K. Faber, J. Schweikhardt, H. Schultz, Scripta Metall. 8, (1974) 713
- /67/ H. Schultz, Scripta Metall. 8, (1974) 721
- /68/ K. Faber, H. Schultz, Rad. Eff. 31, (1977) 157
- /69/ J. Fuss, H. Schultz, Rad. Eff. 40, (1979) 181
- /70/ I.A. Schmirtlich, H. Schultz, Phil. Mag. A 42, (1980) 613
- /71/ L. Pöllänen, diplomityö, Tekn. fys. osasto, TKK, 1981
- /72/ K. Hinode, S. Tanigawa, H. Kumakura, M. Doyama, K. Shiraishi, J. Phys. Soc. Japan 45, (1978) 1858

- /73/ J.T. Stanley, J.M. Williams, W.E. Brundage, M.S. Wechsler,
Acta Metall. 20, (1972) 191
- /74/ K. Maier, M. Peo, B. Saile, H.E. Schäfer, A. Seeger,
Phil. Mag. A 40, (1979) 701
- /75/ P. Hautojärvi, A. Vehanen, Rad. Eff. Lett. 58, (1981)

Tässä työssä mitatut näytteet, niiden säteilytysannokset, käytetyt positronilähteet ja elinaikalaitteiston resoluutio (puoliarvoveveys FWHM).

Näyte	Säteilytys- annos	Positroni- lähde	Resoluutio FWHM [ps]
A Fe + 50 ppm C	$2 \cdot 10^{17} \text{e}^-/\text{cm}^2$	V-48	230
B Fe + 50 ppm C	$8 \cdot 10^{17} \text{e}^-/\text{cm}^2$	V-48	240
C Fe + 50 ppm C	$1 \cdot 10^{18} \text{e}^-/\text{cm}^2$	V-48	230
D Fe + 50 ppm C	$3 \cdot 10^{18} \text{e}^-/\text{cm}^2$	Na-22, V-48	320, 260
E Fe + 50 ppm C	$1 \cdot 10^{19} \text{e}^-/\text{cm}^2$	V-48	250, 230
F Nb (epäpuhdas)	$2 \cdot 10^{17} \text{n}/\text{cm}^2$	V-48	225
G Nb (puhdas)	$4 \cdot 10^{17} \text{n}/\text{cm}^2$	Na-22	225
H Nb (puhdas)	$1 \cdot 10^{19} \text{e}^-/\text{cm}^2$	Na-22, V-48	225, 205
I Nb (puhdas)	$4 \cdot 10^{17} \text{n}/\text{cm}^2$	Na-22	215
J Nb (vedytetty)	$4 \cdot 10^{17} \text{n}/\text{cm}^2$	Na-22	215

Nestetyypen ja huoneenlämpötilassa suoritettujen mittausten tulokset. T_{HEH} on toivutuslämpötila ja T_{MIT} mittaustemperatuurilämpötila. Viimeisen sarakkeen positronien ominaisloukkuuntumisnopeuksien klustereihin suhde 300 K:ssä ja 77 K:ssä $\nu_{cl,300K}/\nu_{cl,77K} = \kappa_{cl,300K}/\kappa_{cl,77K}$.

Näyte	T_{HEH} [K]	T_{MIT} [K]	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	I_2 [%]	$\bar{\tau}$ [ps]	κ_V [$\times 10^9 \frac{1}{s}$]	κ_{cl} [$\times 10^9 \frac{1}{s}$]	$\frac{\nu_{cl,300K}}{\nu_{cl,77K}}$
A (Fe)	340	77	111	300	1,4	113,6	0,366	0,087	1,70
	-	300	108	-	2,5	112,8	0	0,148	-
	380	77	111	-	1,4	113,6	0,366	0,087	1,49
	-	300	107	-	2,2	111,2	0	0,130	-
B (Fe)	430	77	114	350	1,2	116,8	0,966	0,087	1,46
	-	300	108	-	2,0	112,8	0	0,127	-
E (Fe)	300	77	122	320	19,5	160,6	6,046	2,910	1,44
	-	300	121	-	25,1	170,9	6,566	4,200	-
	400	77	117	-	15,1	147,7	3,708	1,720	1,72
	-	300	104	-	26,6	161,5	2,232	2,971	-
H (Nb)	780	77	146	392	30,4	220,8	16,150	9,518	1,08
	-	300	136	403	38,3	238,3	10,840	10,280	-
	860	77	120	404	31,1	208,3	4,045	4,408	1,43
	-	300	115	419	38,9	233,3	4,088	6,302	-
	900	77	121	412	28,9	205,1	3,999	3,970	-
	-	300	117	433	38,5	238,7	4,528	6,520	1,64

Tiivistelmä

Raudan ja niobin säteilyvaurioiden tutkiminen positroneilla

Työn tekijä:	Pekka Saariaho
Työn johtaja:	prof. Pekka Hautojärvi
Työn ohjaaja:	TkT Asko Vehanen
Valmistumispäivämäärä:	1982-1-19
	Teknillinen korkeakoulu
	Teknillisen fysiikan osasto

Hiukkassäteilyn aiheuttamien hilavirheiden on havaittu radikaalisti huonontavan reaktorimateriaalien teknologisia ominaisuuksia. Pistemäiset kidevirheet pyrkivät kasautumaan aukoiksi ja dislokaatioiksi, jotka aiheuttavat aineen paisumisen ja haurastumisen. Atomaarisia kidevirheitä on erittäin vaikea tutkia. Elektronimikroskooppien erotuskyky ei riitä ja yleisesti käytetyillä epäsuorilla menetelmillä ei voida erottaa eri virhetyppejä toisistaan. Hilavirheiden käyttäytymiseen ja keskinäisiin vuorovaikutuksiin vaikuttavat tekijät tunnetaankin vielä huonosti.

Tässä työssä on käytetty positronimenetelmää hiukkassäteilyn rautaan ja niobiin synnyttämien pistevirheiden tutkimiseen. Erityisesti on kiinnitetty huomiota raudan hiili- ja niobin kaasuepäpuhtauksien vuorovaikutuksiin kidevirheiden kanssa. Positronien käyttö perustuu siihen, että ne loukkuuntuvat ainoastaan aukkotyyppisiin hilavirheisiin. Loukkuuntuneen positronin annihilaatio-ominaisuuksista voidaan määrittää sekä virheiden koko että määrä näytteessä.

Alhaisessa lämpötilassa elektronisäteilytetyissä hiilipitoisissa rautanäytteissä havaittiin yksinomaan vakansseja 200 K:n lämpötilaan saakka. Tämän yläpuolella vakanssit alkavat liikkua ja muodostaa pieniä kertymiä. Osa vakansseista kiinnittyy kuitenkin hiiliatomeihin. Tällöin syntyy hyvin stabiileja hiilivakanssipareja, joiden sidosenergiaksi määritettiin 0,85 eV. Parien nähtiin hajoavan noin 480 K:ssä, jolloin osa vapautuneista vakansseista muodostaa uusia kertymiä. Vakanssikertymät toipuvat vasta 600 K:ssä lopullisesti.

Niobin kaasuepäpuhtauksien todettiin merkittävästi kasvattavan hilavirheiden toipumalämpötiloja. Neutronisäteilytetyissä niobeissa vakanssikertymät muodostuvat välillä 180 K - 260 K. Elektronisäteilytetyissä niobissa havaittiin vetyatomien stabiloivan vakanssit aina 380 K:iin saakka, minkä jälkeen kertymät pääsevät vasta syntymään. Puhtaissa näytteissä vakanssikertymät dissosioituvat jo 500 K:iin mennessä, mutta kaasuatomeja sisältäneissä niobeissa ne säilyvät 900 K:iin asti. Kaasuepäpuhtaudet ja monovakanssit muodostavat lisäksi komplekseja, joiden nähtiin toipuvan 720 K:ssä.